Untersuchung über die galvanische leitfähigkeit der ...

Svante Arrhenius

OSTWALDS KLASSIKER
DER
EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.

Erschienen sind bis jetzt aus dem Gebiete der

Chemie und Mineralogie:

Nr. 1. **H. Helmholtz,** Erhalt. der Kraft. (1847.) 6. Taus. (60 S.) ℳ —.80.
» 3. **J. Dalton** u. **W. H. Wollaston,** Abhandlg. zur Atomtheorie. (1803 bis 1808.) Herausg. v. W. Ostwald. Mit 1 Taf. (30 S.) ℳ —.50.
» 4. **Gay-Lussac,** Über das Jod. (1814.) Herausgeg. von W. Ostwald. (52 S.) ℳ —.80.
» 8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandl. zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Tafeln. Herausg. von W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.
» 9. **G. H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausgegeben von W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.
» 21. **W. Hittorf,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) I. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausgeg. von W. Ostwald. 2., erweiterte Auflage. (115 S.) ℳ 1.60.
» 22. **Woehler** u. **Liebig,** Untersuch. über die Radikale der Benzoesäure. (1832.) Herausgeg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—.
» 23. **W. Hittorf,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. 2., durchgesehene Auflage. (142 S.) ℳ 1.50.
» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen und mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige usw. (1638.) 3. u. 4. Tag, mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übersetzt und herausgegeben von A. von Oettingen. 2. Auflage. (141 S.) ℳ 2.—.
» 25. —— Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italienischen und Lateinischen übersetzt u. herausgegeben von A. von Oettingen. (66 S.) ℳ 1.20.
» 26. **Justus Liebig,** Über die Konstitution d. organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) ℳ 1.40.
» 27. **Robert Bunsen,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837 bis 1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) ℳ 1.80.
» 28. **L. Pasteur,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übersetzt und herausgegeben von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) ℳ —.60.

Nr. 29. **L. Wilhelmy,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) *M* —.80.

» 30. **S. Cannizzaro,** Abriss eines Lehrganges d. theoret. Chemie, vorgetr. an der k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati a. Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) *M* 1.—.

» 31. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) *M* 1.50.

» 35. **Jacob Berzelius,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) *M* 3.—.

» 38. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) II. Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) *M* 1.60.

» 40. **A. L. Lavoisier** u. **P. S. de Laplace,** Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. von J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) *M* 1.20.

» 42. **A. v. Humboldt** u. **J. F. Gay-Lussac,** Abhandl. über d. Volumgesetz gasförm. Verbindgn. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) *M* —.60.

» 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong** u. **Petit, Rudberg, Magnus, Regnault.** (1805-1842.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfig. (212 S.) *M* 3.—.

» 45. **Humphry Davy,** Elektrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in d. königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. Nov. 1806 und am 19. Nov. 1807. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) *M* 1.20.

» 52. **Aloisius Galvani,** Abhandlung üb. d. Kräfte der Elektricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben v. A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Tafeln. (76 S.) *M* 1.40.

» 56. **Ch. Blagden,** Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunktserniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) *M* —.80.

» 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius,** Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgeg. von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Textfiguren. (140 S.) *M* 2.40.

» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) *M* 1.80.

» 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer,** Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systems der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgeg. von Lothar Meyer. (34 S.) *M* —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlgn über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Herausg. von Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) *M* 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) *M* 1.40.

» 74. **Claude Louis Berthollet,** Untersuch. üb. die Gesetze d. Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) *M* 1.80.

Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte

von

Svante Arrhenius

Am 6. Juni 1883 der kgl. Schwedischen Akad. der Wissenschaften vorgelegte Abhandlung.

Übersetzt

von

Anna Hamburger

und herausgegeben

von

Otto Sackur

Mit 6 Figuren im Text

Leipzig

Verlag von Wilhelm Engelmann

1907



Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Von

Svante Arrhenius.

Erster Teil.

Bestimmung der Leitfähigkeit äußerst verdünnter wässeriger Lösungen mit Hilfe des Depolarisators.

[**3**] Als ich im Winter 1882/83 daran ging, Untersuchungen über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen vorzunehmen, schien es mir für den Erfolg dieser Versuche von größter Wichtigkeit, zuvor die äußerst verdünnten wässerigen Lösungen in bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen zu untersuchen. Nun ist aber in diesem Punkte die physikalische Literatur sehr lückenhaft. Die einzigen veröffentlichten Untersuchungen über verdünnte Lösungen stammen von *Lenz**) her; aber einerseits ist das in seiner Arbeit untersuchte Material auf die Verbindungen von Kalium, Natrium, Ammonium und Wasserstoff beschränkt, andererseits ist auch die Verdünnung dieser Lösungen nicht so weit getrieben worden, wie ich es für wünschenswert halte. Versuche, diese Frage zu lösen, scheinen auch von *Kohlrausch*, der sich um dieses Gebiet sehr verdient gemacht hat, angestellt worden zu sein. Er erwähnt häufig die interessanten und merkwürdigen Verhältnisse, die er in stark verdünnten Lösungen beobachtet hat, und auf die in einer andern Abhand-

---

*) *R. Lenz*, Über das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen etc. Abh. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu St. Petersburg. Serie VII. Bd. 26. Nr. 3 (1878).

lung zurückzukommen er sich vorbehält*). Vergeblich habe ich die versprochene Arbeit unter den Publikationen (Göttinger Nachr. und Wiedemanns Annalen) gesucht, in denen sie aller Wahrscheinlichkeit nach im Falle der Veröffentlichung erschienen wäre. Auch die Beiblätter erwähnen nichts von einer derartigen Arbeit[1]. Da sechs Jahre seit diesem Vorbehalt verflossen sind, ohne daß ein entsprechender Bericht veröffentlicht ist, habe ich mich nicht verpflichtet gefühlt, auf die Veröffentlichung der folgenden Untersuchungen zu verzichten, umsoweniger als *Kohlrausch* angibt, seine Resultate stimmten mit denen von *Lenz* überein, [4] während die Schlüsse, zu denen ich gelangt bin, sehr wenig mit den in der Arbeit von *Lenz* dargelegten gemein haben. Ferner glaube ich annehmen zu dürfen, daß der von *Kohlrausch* angewandte Verdünnungsgrad nicht größer ist als der der von *Lenz* untersuchten Lösungen.

Weiter unten**) werde ich zu beweisen versuchen, daß meine Methode aller Wahrscheinlichkeit nach Versuche mit viel verdünnteren wässerigen Lösungen gestattet, als dies nach der Methode von *Kohlrausch* möglich ist. Deshalb habe ich nicht gezögert, die Untersuchung des fraglichen Gegenstandes in Angriff zu nehmen, deren Resultate ich hiermit veröffentliche. Zuvor aber fühle ich die Verpflichtung, Herrn Prof. *Edlund* meinen Dank auszusprechen, der mir nicht nur den Zutritt zum physikalischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Stockholm gestattet, sondern mir auch die nötigen Instrumente und das Versuchsmaterial verschafft hat.

[5] Kapitel I.

Beschreibung der bei den folgenden Versuchen angewandten Methode.

§ 1. Die notwendigen Instrumente.

Für meine Untersuchungen benutzte ich folgende Instrumente:

a) Ein Differential-Galvanometer, angefertigt von Herrn

---

*) Göttinger Nachrichten. 1877. S. 184. Das elektr. Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen usw. Wiedemanns Annalen. Bd. 6. S. 126 u. 210 (1879).

**) Siehe § 4

P. M. Sörensen in Stockholm. Der Widerstand der einen Galvanometerspule beträgt 310 Ohm, der der andern 294 Ohm.

Der Ausschlag wurde wie gewöhnlich mittels eines Fernrohres und einer Skala bestimmt, die ungefähr 2,5 m vom Spiegel des Galvanometers entfernt aufgestellt waren. Um einen Begriff von der Empfindlichkeit des Galvanometers zu geben, genügt die Bemerkung, daß bei der elektromotorischen Kraft von 1 Daniell und dem Widerstand des Stromkreises von 100000 Ohm der Ausschlag 5° 21′ betrug, wenn die beiden Spulen hintereinander geschaltet waren und in gleichem Sinne arbeiteten.

b) Ein Depolarisator, von Herrn *Sörensen* angefertigt. Das Instrument ist schon von *Edlund* beschrieben worden*)[2].

Da jedoch mein Verfahren vollkommen auf der Anwen-

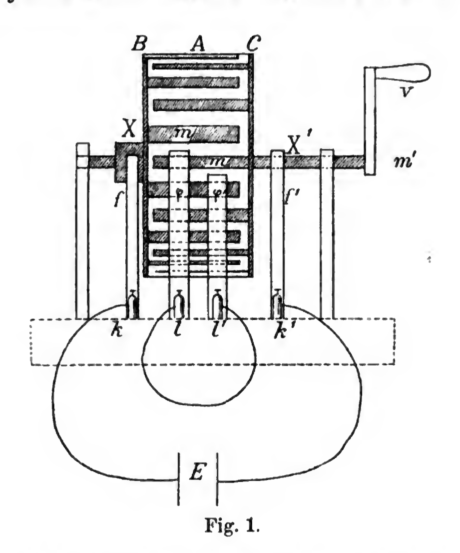


Fig. 1.

dung dieses Apparates beruht, so will ich ihn kurz beschreiben (Fig. 1). Ein Brett von Buchsbaumholz ist auf beiden Seiten mit den Metallscheiben *B* und *C* bedeckt, die sorgfältig von

*) *Edlund*, Poggendorffs Annalen. Bd. 156. S. 273 (1875).

einander isoliert sind. Jede Metallscheibe ist für sich mit dem ihr zugehörigen Teil X, resp. X' der Achse der zylindrischen Buchsbaumscheibe verbunden, und auf jedem dieser Teile der Achse schleift eine der Federn f und f', die ihrerseits wieder mit den Klemmschrauben k und k' verbunden sind. [6] Von jeder der Scheiben B und C gehen 12 Metallstreifen m und m' aus, die mit einander abwechseln und sämtlich gleich groß sind (auf der Zeichnung schraffiert). Die Federn φ und φ' schleifen abwechselnd auf den Metallstreifen und der isolierenden Holzplatte, und endigen in den Klemmschrauben l und l'. Ist ein Element E in einen Stromkreis zwischen k und k' eingeschaltet, und sind l und l' mit einem andern Stromkreis verbunden, so wird der Strom im Teil ll' 24 mal die Richtung ändern, während der Depolarisator ABC mittels der Kurbel V einen Umlauf vollführt. Ich komme später auf eine genauere Prüfung der Wirkung des Depolarisators zurück (siehe § 3).

c) Ein Stromwender von *Pohl*, ein Unterbrecher, ein Daniellelement und Leitungsdrähte.

d) Ein Widerstandskasten von *Elliot Brothers* von 1 bis 100000 Ohm. Er ist genau für eine Temperatur von 18,33°. Wegen der geringen Entfernung dieser Temperatur von der Versuchstemperatur und der unmerklichen Veränderung solcher Widerstände mit der Temperatur wurden Korrekturen als überflüssig betrachtet. Eine einfache Rechnung zeigt, daß sie bedeutend geringer als die Versuchsfehler sind*).

e) Widerstandsspulen von *Ruhmkorff* in Paris und ein Rheostat von Zinksulfat zwischen Elektroden von Zinkamalgam in sechs Glasröhren von 1,5 m Länge. Mit Hilfe dieser verschiedenen Anordnungen war es möglich, Widerstände von 0,1 bis 200000 Ohm herzustellen.

f) Glasgefäße für die untersuchte Flüssigkeit und Apparate zur Regelung der Temperatur der untersuchten Flüssigkeit.

§ 2. Versuchsanordnung.

Die im vorigen § erwähnten Apparate waren in folgender Weise angeordnet (Fig. 2). Von der Elektrizitätsquelle E — gewöhnlich aus einem Daniellelement bestehend — gehen die

*) Die Temperatur des Zimmers betrug gewöhnlich 16°, so daß die an den später angegebenen Zahlen anzubringende Korrektur ungefähr 0,07% betragen wird (nach den Ausführungen im Cours de physique von Herrn *Jamin* und *Bouty*. Bd. IV. Lief. 1. S. 108).

Stromkreise I und II aus; der eine durchläuft die Spule A des Differentialgalvanometers, der andere die Spule B. [7] Ein Unterbrecher dient zum beliebigen Öffnen und Schließen des von E aus die beiden Zweige durchlaufenden Stromes. Wie gewöhnlich sind die Stromzweige so angeordnet, daß die Einwirkung der Spule A auf die Galvanometernadel der von B entgegengesetzt ist. Der Zweig II enthält bei D den unter b) beschriebenen Depolarisator, dessen vier Klemmschrauben kk' und ll' in der in der Figur angegebenen Weise verbunden sind. Im Teile ll' befindet sich der *Pohl*sche Stromwender P. Stellt man ihn nach der einen Seite, so schaltet man ein Wider-

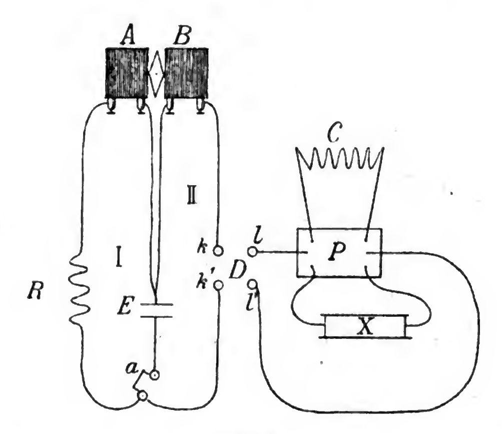


Fig. 2.

standsglas X mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ein. Schaltet man nach der entgegengesetzten Seite, so wird X durch den veränderlichen Widerstand ϱ bei C ersetzt, der unter d) beschrieben ist.

Setzt man nun die Kurbel des Depolarisators in Bewegung — aus später anzugebenden Gründen nach dem Takt eines Metronoms —, und schließt man den Strom mittels des Unterbrechers a, so erhält man einen Ausschlag des Galvanometers. Wenn nun X sich im Teil ll' befindet, so kann man den Widerstand R vergrößern oder verkleinern, bis die Ströme, die durch den Zweig II laufen, und die im Teile lXl' beständig die

Richtung wechseln, denselben Einfluß auf die Galvanometernadel ausüben wie der durch Zweig I laufende Strom. Der Ausschlag ist dann gleich Null. Schaltet man nun den Stromwender um, so findet man leicht einen Widerstand ϱ, der dem Widerstand R Gleichgewicht hält. Man nimmt dann an, der Widerstand ϱ sei gleich dem zu bestimmenden Widerstande der in der Röhre X untersuchten Flüssigkeit.

§ 3. Analyse des Wertes der Methode.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß meine Methode zur Untersuchung des Widerstandes von Flüssigkeiten eine Kombination der nach *Becquerel**) benannten Nullmethode und der von *Edlund***) angewandten Methode ist.

Zwischen der Art, wie *Edlund* und ich uns des Depolarisators zur Messung des Widerstandes von Flüssigkeiten bedient haben, besteht genau dasselbe Verhältnis wie zwischen der Methode von *Lenz****) und der von *Bequerel* zur Messung des Widerstandes von Metallen. [8] Nur in einigen Fällen habe ich die Methode von *Edlund* angewandt, und die so erhaltenen Resultate werden durch einen Stern bezeichnet werden. Da die Anwendung des Depolarisators durch *Dorn*†) einer sehr eingehenden Kritik unterworfen worden ist, so muß der Einfluß der dort angegebenen Fehlerquellen auf die von mir angewandten Methoden geprüft werden; dabei will ich mich sowohl auf die Erwiderung von *Edlund*††) gegen die Kritik von *Dorn* stützen als auch auf eigene Erfahrungen. *Dorn* selbst bemerkt†††), daß bei der Anwendung des Depolarisators Fehlerquellen auftreten können, z. B. daß ein Depolarisator von Buchsbaumholz nicht genügend isoliert. *Edlund* erwähnt dagegen, daß seine Erfahrungen die gute Isolation beweisen; diese Beobachtung wurde durch meine Versuche bestätigt; als die elektromotorische Kraft zwei Daniell betrug, und der Stromkreis außer den beiden gleich-

---

*) *Jamin* und *Bouty*, Cours de Physique etc. Bd. IV. Lief. 1 S. 87. 3. Aufl. (1883).

**) Pogg. Ann. Bd. 5. S. 18. Wied. Ann. Bd. 1. S. 18.

***) *Wüllner*, Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 4. S. 472. 3. Aufl. 1875.

†) Wied. Ann. Bd. 9. S. 513 (1880) und Bd. 10. S. 46 (1880).

††) Wied. Ann. Bd. 12. S. 149 (1881).

†††) l. c. S. 532.

zeitig wirkenden Spulen die Buchsbaumplatte enthielt, zeigte das Galvanometer keinen sichtbaren Ausschlag. Was die beiden anderen Bemerkungen über die Fehlerquellen im eigentlichen Sinne betrifft, nämlich über den Einfluß der Extraströme und das Vorhandensein von Ladungserscheinungen, so berufe ich mich auf die Versuche von *Edlund*, l. c.; er zeigt, daß beide Fälle vermieden werden können, wenn man die Kurbel langsam arbeiten läßt. Ich habe immer dieselbe Geschwindigkeit wie *Edlund* angewandt, nämlich eine Umdrehung des Depolarisatorzylinders in der Sekunde; bei dieser Geschwindigkeit werden die Fehler verschwindend klein. Ich habe mich überzeugt, daß beim Öffnen des Stromes ll' und des Zweiges I selbst beim schnellsten Umdrehen der Kurbel der Ausschlag gleich Null ist, d. h., daß keine Ladungserscheinungen von nachweisbarer Größe auftreten. [9] Da ich mich bei den Messungen oft kleinerer Widerstände bediente als *Edlund*, wodurch der Einfluß der Extraströme größer wird, sah ich mich gezwungen, die Wirkung der Extraströme auf die kleinsten Widerstände — ungefähr 100000 Ohm — zu untersuchen, die ich nach *Edlunds* Methode bestimmt habe. Dazu wurden 100000 Ohm in den Widerstand ϱ eingeschaltet, und es wurde der Ausschlag des Galvanometers — bei geöffnetem Stromzweig I — beobachtet, während der Depolarisator das eine Mal mit der Geschwindigkeit 1 — eine Tour pro Sekunde —, das andere Mal mit der Geschwindigkeit 2,5 rotierte. Der Einfluß der Extraströme rührt daher, daß der Extrastrom beim Schließen, den man bei jeder Umdrehung der Kurbel 24 mal erhält, Zeit hat, sich auszubilden, während der Extrastrom beim Öffnen keine Gelegenheit hat, zu entstehen.

Es ist klar, daß bei der Geschwindigkeit 2,5 die Summe der Schließungsströme fast 2,5 mal größer sein wird als bei der Geschwindigkeit 1. Wären keine Extraströme vorhanden, so wäre das Resultat in beiden Fällen das gleiche. Bei diesen Versuchen, die in der Reihenfolge a, b, c ausgeführt wurden, erhielt ich:

Geschwindigkeit:	1	a)	Ausschlag	20,9	Mittel 21,05
		c)	»	21,2	
»	2,5	b)	»	21,1	

Die Resultate können in beiden Fällen als gleich angesehen werden. Da der Ausschlag b) etwas größer ist als

das Mittel aus a) und c) — er hätte kleiner sein müssen, wenn der Extrastrom einen Einfluß hätte —, so kann der Einfluß der Extraströme vollkommen vernachlässigt werden. Diese Erörterung beweist, daß die wenigen Fälle, in denen ich *Edlunds* Methode anwandte, vollkommen frei von merklichen Störungen waren.

Die Hauptmethode, die für die Mehrzahl der Messungen benutzt wurde, wird von *Dorns* Einwendungen gar nicht berührt. Denn wenn die Platte des Depolarisators nicht vollständig isoliert, wenn die Extraströme Einfluß haben, oder wenn Ladungserscheinungen auftreten, so haben diese Fehlerquellen — oder vielmehr diese Extraströme, denn die andern Fehlerquellen sind hier wie vorhin gleich Null — den gleichen Einfluß, ob nun die Widerstandsflüssigkeit X sich im Stromkreis ll' befindet, oder ob ϱ deren Stelle einnimmt; alle Erscheinungen außerhalb ϱ und X gehen in beiden Fällen in völlig übereinstimmender Weise vor sich.

[**10**] Wir müssen noch prüfen, ob die Polarisation der Elektroden in der Widerstandsröhre X einen schädlichen Einfluß ausüben kann. Es ist begreiflich, daß infolge der Polarisation — in diesem Falle wie immer, wenn das Galvanometer benutzt wird — der aus den Beobachtungen berechnete Widerstand ein wenig größer erscheinen wird als der wirklich vorhandene.

Je größer die Polarisation ist, desto größer wird auch der beobachtete Widerstand sein. Überdies ist die Polarisation*) nahezu proportional der durch die Elektroden gegangenen Elektrizitätsmenge, vorausgesetzt, daß diese Menge genügend klein ist, was hier immer der Fall war; und diese Menge selbst ist unter derselben Voraussetzung proportional der Zeit**), die ein Teilstrom braucht, um X zu durchlaufen, d. h. der Zeit, während der ll' dauernd geschlossen ist. Diese Zeit ist ihrerseits der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kurbel umgekehrt proportional. Mithin ist die Größe der Polarisation nahezu umgekehrt proportional der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kurbel. Macht man also Widerstandsmessungen mit zwei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, und erhält man trotzdem in

*) *Varley*, Phil. Trans. Bd. 61 (1871). *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 148 S. 143 (1873) und Jubiläumsband S. 290 (1874) und *Becquerel*, Compt. rend. Bd. 22. S.381 (1846).

**) *Herwig*, Wied. Ann. Bd. VI. S. 317—320 (1878).

beiden Fällen das gleiche Resultat, so ist das ein Beweis dafür, daß die Polarisation keinen merklichen Einfluß*) ausübt.

Ähnliche Versuche sind schon früher von *Dorn* (l. c.) mit befriedigendem Resultat angestellt worden. Da jedoch diese Versuche nicht ganz genau so angeordnet waren wie die unten beschriebenen, so habe ich eine Messung mit der in § 2 beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Ich fand, daß eine Salzlösung bei drei aufeinander folgenden Versuchen folgende Resultate ergab:

	Widerstand
1 Tour pro Sekunde	705 Ohm
2,5 » » »	706 »
1 » » »	706 »

Die Differenzen sind so klein, daß man sie kaum bemerkt, und ihre Geringfügigkeit wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß ϱ nicht genauer als bis auf 1 Ohm bestimmt werden konnte.

[**11**] Wahrscheinlich muß man diese unbedeutende Schwankung eher einer unmerklichen Temperaturänderung als dem Einfluß der Polarisation zuschreiben.

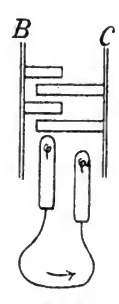


Fig. 3.

Ein anderer Umstand, dem man einen schädlichen Einfluß zuschreiben könnte, ist der, daß die Metallstreifen m und m' (Fig. 1) des Depolarisators nicht alle gleich groß waren. Es ist leicht einzusehen, welchen Einfluß das ausübt. Stellt man sich vor, es sei jeder zweite Streifen in der Mitte durchschnitten, wie z. B. die von B ausgehenden Streifen in Fig. 3; dann werden, wenn B positiver Pol ist, alle Ströme der Richtung ll' hindurchgehen können; während alle Ströme der entgegengesetzten Richtung unterbrochen werden; d. h. sie werden gar nicht entstehen. Stellt man sich jedoch vor, einige der von B ausgehenden Streifen seien nicht in der Mitte durchschnitten, sondern ihre rechte Seite sei etwas kleiner, während die von C ausgehenden normal sind, so werden die in der Richtung ll' hindurchgehenden Ströme länger geschlossen sein als die ent-

*) In der Tat hat *Kohlrausch* auf diesem Wege untersucht, ob die Polarisation bei seinen Widerstandsmessungen vernachlässigt werden kann.

gegengesetzt gerichteten, und hierdurch könnten offenbar Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden.

Die Folgen einer solchen Unregelmäßigkeit zeigen sich, wenn man in den Stromkreis ll' statt der Flüssigkeitssäule X ein Daniellelement einschaltet und a öffnet (Fig. 2). Dann wirken die beiden Galvanometerspulen in gleichem Sinne auf die Galvanometernadel ein. In jedem Teil des Stromkreises, mit Ausnahme von ll', werden die Ströme jedesmal, wenn ein neues Paar Metallstreifen in Kontakt mit den Federn φ und φ' tritt, gewendet werden. Ist nun die Dauer des Stromschlusses für die beiden Serien von Wechselströmen, die das Galvanometer in verschiedener Richtung durchlaufen, verschieden groß, so wird dies einen Ausschlag verursachen, wenn nicht, so wird keiner vorhanden sein. Ein Versuch nach dieser Richtung ergab einen sehr großen Unterschied in der Intensität der beiden Ströme. Man kann für diese Erscheinung auch einen andern Grund annehmen. Durch Abnutzung des Depolarisators entstehen Unebenheiten, die die ursprünglich zylindrische Form der Holzplatte verändern, da die Holzteile durch den Druck der Metallfedern φ und φ' schneller sich abnutzen als die Metallschleifen; daraus folgt, daß die Federn nicht ununterbrochen auf der Platte schleifen, sondern bei den Unebenheiten ein wenig hin und her springen [**12**]. Die entstehende Erschütterung kann leicht gehört oder gefühlt werden, wenn man mit dem Daumen gegen die Federn φ und φ' drückt und die Platte des Depolarisators mit mittlerer Geschwindigkeit rotieren läßt. Dadurch vermindert sich die Schließungszeit für beide Stromserien. Unregelmäßige Abnutzung wird notwendig ähnlich wie eine ungleiche Größe der Metallstreifen wirken. Das traf hier zu; denn die erwähnte Erschütterung wurde durch Aufdrücken der Hand auf die Federn φ und φ' vermindert, der Ausschlag des Galvanometers ging auf ein Drittel zurück.

Man wird leicht begreifen, daß eine solche Ungleichheit der Wechselströme im Teil ll' Ungleichheiten der Polarisation der Elektroden in der untersuchten Flüssigkeit hervorrufen kann, wodurch Ungenauigkeiten in den Widerstandsmessungen entstehen können, so daß die Beobachtungen zu hohe Werte ergeben. Deshalb habe ich zu beweisen gesucht, daß diese Ungenauigkeit nur von untergeordneter Bedeutung ist. Ich bestimmte den nämlichen Widerstand unter ungünstigen Umständen, indem ich die Federn φ und φ' leicht festhielt; zuerst wurde die Hand stark gegen die Federn φ und φ'

gedrückt, das zweite Mal aber wurden diese nicht berührt. Dieser Versuch entspricht vollkommen dem auf der vorigen Seite erwähnten, über den Einfluss der Polarisation. Ich erhielt folgende Resultate:

Wenn die Hand auf den Federn ruhte, Widerstand 704 Ohm,
Wenn die Federn frei lagen . . . . » 705 »

[13] Ein anderes Mal erhielt ich unter noch ungünstigeren Verhältnissen:

Wenn die Hand auf den Federn ruhte, Widerstand 726 Ohm,
Wenn die Federn frei lagen . . . . » 727 »
Wenn die Hand auf den Federn ruhte » 726 »
Wenn die Federn frei lagen . . . . » 727 »

Diese Versuche beweisen, daß die gemessenen Widerstände nur unbedeutend voneinander abweichen; denn die Fehlerquelle ist im zweiten Falle dreimal so groß wie im ersten. Daraus kann man schließen, daß man den Einfluß der erwähnten Unregelmäßigkeit vernachlässigen darf. Für größere Widerstände haben diese beiden Fehlerquellen noch weniger Bedeutung, da die durch jeden Wechselstrom entstehende Polarisation dem Widerstand umgekehrt proportional ist, woraus folgt, daß eine Vergrößerung des Widerstandes bei konstant gehaltener elektromotorischer Kraft vollkommen einer im gleichen Verhältnis vergrößerten Umdrehungsgeschwindigkeit der Platte des Depolarisators entspricht. Noch eine andere Eigenschaft des Depolarisators muß erwähnt werden. Es kommt bei den Versuchen häufig vor, daß der sogenannte »Depolarisatorfaktor« *) sich ändert. Diese Veränderung rührt zum großen Teil daher, daß die Federn f und f' nicht fortwährend die Achsen berühren; der Kontakt verschlechtert sich nach und nach, weil Öl von den benachbarten Kissen auf die Achsen fließt und weil Achsen und Federn sich oxydieren. Darum muß man die sich berührenden Teile des Depolarisators von Zeit zu Zeit reinigen; vor allem die Achsen (mit Schmirgel oder anderswie). Auch ist es nötig, die Versuche so anzustellen, daß, sobald man den Widerstand R gefunden hat, der dem Widerstand in X das Gleichgewicht hält, man den Widerstand ϱ, dessen Größe man

*) Nach *Dorn* ist der »Depolarisatorfaktor« das Verhältnis der Zeit, die der Zweig II während der Dauer einer Umdrehung des Depolarisators geschlossen ist, zu der ganzen Umdrehungszeit. (Wied. Ann. Bd. 9 S. 530.)

vorher durch Tasten annähernd ermittelt hat, in ll' an Stelle von X einschaltet und schnell verändert, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr gibt; dann zeigt ein Umschalten des Stromwenders, daß X noch immer R das Gleichgewicht hält [**14**]. Im Falle eines Mißerfolges müssen die Versuche wiederholt werden, bis sie gelingen, was bei einiger Übung der Fall sein wird. In § 2 ist gesagt worden, daß die Platte des Depolarisators Umdrehungen von gleichmäßiger Geschwindigkeit nach dem Schlage eines Metronoms vollführt. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaßregel, so wird der Einfluß der Extraströme bei jeder Messung ein anderer sein. Dann wird man nicht behaupten können, daß $X = \varrho$ ist.

Die Polarisation der Elektroden in X verschwindet nie vollkommen, es besteht immer ein Unterschied zwischen ihnen. Um diese Ungleichheit möglichst zu verringern, hat man die Anordnung getroffen, daß, solange ϱ sich im Stromkreis ll' befindet, was immer zwischen zwei Beobachtungen der Fall ist, X in sich selbst durch einen metallischen Kurzschluß geschlossen ist, was man durch den Stromwender leicht bewerkstelligen kann.

Ich glaube, im vorstehenden bewiesen zu haben, daß sich Widerstandsmessungen nach der beschriebenen Methode mit derselben Genauigkeit ausführen lassen, wie mit jeder andern bekannten Methode. Die beste ist fraglos die von *Kohlrausch* und *Nippoldt**) erfundene, die sich des Dynamometers oder Telephons bedient. *Kohlrausch* schreibt ihr nur eine Genauigkeit von 1 %**) zu; wahrscheinlich ist sie größer. Fast denselben Grad der Genauigkeit besitzt die oben beschriebene Methode, da beide einander sehr ähnlich sind. In beiden Fällen wird eine Nullmethode angewandt; im ersten Falle die *Wheatstone*sche Brücke, im zweiten Falle das Differentialgalvanometer; ferner beruhen beide auf der Benutzung von Wechselströmen von kurzer Dauer und nahezu von gleicher Gesamtintensität. [**15**] Sicherlich ist die Wechselzahl im ersten Falle sechsmal so groß wie im zweiten, aber dieser Unterschied wird durch die großen Widerstände, um die es sich im zweiten Falle handelt, mehr als ausgeglichen***).

---

*) *Kohlrausch* und *Nippoldt*, Pogg. Ann. Bd. 138. S. 280 u. 370 (1869). Bd. 154. S. 2 (1875). Bd. 159. S. 235 (1876). Wied. Ann. Bd. 11. S. 653 (1881).

**) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6 S. 7 (1879).

***) Wie oben gezeigt wurde.

§ 4. Vorteile der Methode.

Nachdem ich im vorhergehenden versucht habe, zu beweisen, daß die beschriebene Methode an Genauigkeit nicht hinter irgend einer andern zurücksteht, muß ich noch die Eigenschaften hervorheben, die sie den alten, wenigstens für große Widerstände überlegen machen. Erstens bedient man sich bei dieser Methode des Galvanometers, des empfindlichsten und am leichtesten zu handhabenden aller elektrischen Messinstrumente. Es muß also zur Messung großer Widerstände bei meteorologischen Beobachtungen, die *Kohlrausch* vorgeschlagen hat, diese Methode Vorteile bieten, außer aus den unten angegebenen Gründen, weil die richtige Anwendung des Dynamometers eine viel größere Aufmerksamkeit und viel mehr Übung verlangt als die des Galvanometers; das Telephon ist nicht so empfindlich. Überdies sind die Instrumente, die zur eben beschriebenen Methode notwendig sind, viel leichter zu beschaffen als die von *Kohlrausch* benutzten; denn gegen seine Behauptung, daß seine Methode in jedem physikalischen Institut ausgeführt werden könne, spricht die Erklärung*) von *Dorn:* »Die Instrumente des hiesigen physikalischen Institutes genügten nicht, die Methode von *Kohlrausch* anzuwenden«. Deshalb hat *Dorn* sich einen Depolarisator verschafft, der leicht herzustellen und nicht sehr kostspielig ist. Ebenso sagt *Lenz***): »Die Widerstände von Lösungen konnten nicht nach der Methode von *Kohlrausch* mit alternierenden Strömen gemessen werden, da mir die Apparate dazu fehlten«. Da man unzweifelhaft in Zukunft Widerstandsmessungen in viel größerem Maßstabe ausführen wird als bisher, so wird man die oben beschriebene Methode als relativ leicht durchführbar empfehlen können. Ferner ist das Dynamometer, infolge seiner Eigentümlichkeit, daß die Ausschläge proportional dem Quadrat der Stromstärke sind, weniger anwendbar für schwache Ströme***), oder, was auf dasselbe herauskommt, für große Widerstände [16]. Gewiß kann man sich vorstellen, daß bei Anwendung von Induktionsmaschinen selbst sehr große Widerstände gemessen werden könnten, aber in diesem Falle ist das Dynamometer stets in der Gefahr, verdorben zu werden, wenn durch einen Kurzschluß oder durch irgend welche Unvorsichtigkeit der ganze

*) *Dorn*, Wied. Ann. Bd. 9 S. 530 (1880).
**) *Lenz*, Pogg. Ann. Bd. 160. S. 426 (1877).
***) *Kohlrausch* und *Nippoldt*, Pogg. Ann. Bd. 138. S. 370 (1869).

Strom hindurchfließt, bevor er die großen Widerstände erreicht. Das ist in einer neuen Arbeit von *Lenz**) festgestellt worden, in der er bemerkt, daß »Widerstände von 10000 Siemenseinheiten nicht genau nach der Methode von *Kohlrausch* gemessen werden können.« Um sehr große spezifische Widerstände von Lösungen zu bestimmen, mußte *Lenz* außerordentlich große Elektroden in geringer Entfernung voneinander aufstellen, aber dann verursacht die geringste Verrückung unvermeidliche, große Fehler. Die hier beschriebene Methode gestattet, mit genügender Genauigkeit Widerstände von 100000 Ohm zu messen, ohne mehr als zwei Daniellsche Elemente als Stromquelle zu benutzen. Will man noch größere Widerstände mit derselben Genauigkeit bestimmen, so braucht man nur die elektromotorische Kraft der Stromquellen im Verhältnis zum Widerstande zu vergrößern**), da die Ausschläge des Galvanometers ihre Größe und ihre Empfindlichkeit behalten. Die infolge der Wechselströme auf den Elektroden entstehende Polarisation bleibt in diesem Falle unverändert (siehe § 3), und da sie die Hauptfehlerquelle ist, so wird die Methode in beiden Fällen nahezu denselben Fehler (1 %) des Widerstandswertes bedingen. Hiermit ist bewiesen, daß die Methode ohne große Veränderung dazu dienen kann, beliebig große Flüssigkeitswiderstände zu messen, und dies ist ein großer Vorteil gegenüber den alten Methoden besonders, weil alle andern Lösungen einen viel größeren Widerstand haben als die wässerigen [**17**]. Will man Flüssigkeiten von kleinem spezifischen Widerstande untersuchen, so kann man leicht den absoluten Widerstand der Flüssigkeitssäule groß machen, indem man die Flüssigkeit in enge Röhren, sogar Kapillaren bringt; mithin ist die Methode allgemein anwendbar.

§ 5. Widerstandsgefäße.

Die Widerstandsgefäße, deren wir uns bedient haben, waren von verhältnismäßig einfacher und sehr zweckmäßiger Gestalt. Das Gefäß selbst bestand aus einer Glasröhre von der Form eines gewöhnlichen Reagensglases, jedoch aus dickem Glase.

---

*) *Lenz*, Über das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen. Mém. de l'Acad. Imp. d. Sciences de St. Petersbourg. Ser. VIII. Bd. 30. Nr. 9 (1882). Die angegebenen Stellen befinden sich auf S. 15, 19, 20 und 29.

**) Wozu einige Daniellelemente genügen.

Die Höhe betrug ungefähr 150 mm und der Durchmesser 25 mm. Die Elektroden *A* und *B*, aus $^2/_7$ mm dickem, platiniertem Platinblech, nahmen fast den ganzen Querschnitt des Glases ein. Die untere Elektrode *A* war in der Mitte an einen dicken Platindraht angeschweißt, der in ein enges Glasrohr *K* in der Mitte des Widerstandsgefäßes eingeschmolzen war. Dieses Rohr ging durch die Mitte des konischen Stöpsels *D* aus Kork oder Kautschuk, der das Widerstandsgefäß oben verschloß. Zwischen der Elektrode *A* und der Glasröhre war eine kleine Kautschukplatte *k* angebracht, um das Gefäß unten hermetisch zu verschließen. Der Draht war oben bei *f* fest mit der Röhre *r* verbunden, die gut am Pfropfen *D* befestigt war. Die obere Elektrode *B* bestand aus einer platinierten Platinscheibe, ähnlich der von *A*, die in der Mitte durchlocht war, um die Röhre *r* hindurchzulassen. Mittels zweier langer Platindrähte, die an die Platte *B* genietet waren, war diese am Punkte *c* an die Röhre *r* befestigt. Der eine dieser Drähte ging durch den Stöpsel hindurch und bildete mit *t* einen der Pole, durch die der Wechselstrom in die Flüssigkeit, die das Widerstandsgefäß bis etwas über *B* ausfüllen muß, zugeleitet wurde; zur Füllung sind etwa 30 bis 40 ccm nötig. Die Elektroden *A* und *B*, an denen die Platindrähte, das Rohr *r* und der Stöpsel *D* befestigt sind, bilden zusammen ein sehr fest verbundenes System.

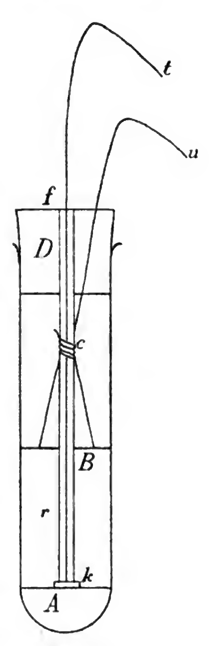


Fig. 4.

Wenn dieses »innere System« in das fast zylindrische Widerstandsgefäß eingeführt ist, so bleibt das System immer an derselben, durch die Lage von *D* bestimmten Stelle der Flüssigkeitssäule, die die Elektrizität leitet und mithin von einem Versuche bis zum andern ganz genau dieselben Dimensionen hat.

[**18**] Um eine konstante und wohldefinierte Temperatur für die untersuchte Flüssigkeitsmenge zu erhalten, wurde sie in der unten angegebenen Weise fast bis zu dieser Temperatur erwärmt, dann in ein großes Wasserbad der gewünschten Tem-

peratur getaucht, die mit Hilfe eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers ermittelt wurde. Offenbar wird in kurzer Zeit die Temperatur der untersuchten Flüssigkeit der des Wasserbades gleich geworden sein.

Die Vorteile dieser Anordnung sind folgende:

1. Die einzelnen Teile des Widerstandsgefäßes sind leicht zu trocknen. Wenn man das innere System herausnimmt, kann man das Widerstandsgefäß sorgfältig waschen und es in kurzer Zeit vollkommen trocknen. Ebenso kann man das innere System waschen und mit Filtrierpapier trocknen. Bei vorliegender Arbeit war diese Vorsicht unumgänglich nötig, denn die geringste Verunreinigung hätte bedeutende Schwankungen verursacht, da die Menge an gelöster Substanz manchmal nicht mehr als 0,1 mg betrug.

2. Man kann der Flüssigkeit leicht irgend eine beliebige Temperatur geben, indem man sie über einer Lampe erwärmt oder in den Händen hält. Dadurch spart man Zeit und vergrößert die Genauigkeit der Beobachtungen.

3. Die verschiedenen Flüssigkeitsschichten, die in der Röhre enthalten sind, können leicht miteinander gemischt werden. Die Notwendigkeit dieser Operation wird später besprochen werden.

4. Die Drähte *t* und *u* gestatten, das Gefäß direkt am Wagebalken zu befestigen, wodurch es möglich ist, die im Glase enthaltene Flüssigkeitsmenge mühelos zu bestimmen. Ohne die beiden letzteren Bedingungen wäre es fast unmöglich gewesen, die unten angegebenen Versuche auszuführen.

5. Das Leitfähigkeitsgefäß ist jedenfalls sehr handlich und gleichzeitig sehr widerstandsfähig.

[19]

Kapitel II.

Resultate der Beobachtungen.

§ 6. Verlauf einer Beobachtungsreihe.

Jede Beobachtungsreihe bezweckt, die Leitfähigkeit mehrerer verschiedener Lösungen eines und desselben Salzes zu untersuchen. Zuerst wägt man eine bestimmte Menge des Präparates und schüttet es in das Widerstandsgefäß, dann fügt man ungefähr 35 ccm destilliertes Wasser hinzu und wägt das Widerstandsgefäß mit seinem Inhalt, wodurch man das Gewicht des Wassers und mithin die Konzentration bestimmt. Dann beschleunigt man die Lösung des Präparates, indem man das innere System mehrere Male im Widerstandsgefäß

hebt und senkt und dann die Flüssigkeit in derselben Weise schüttelt. Beim ersten Versuch glaubte ich, daß dieses Schütteln ausreicht. Der Widerstand der Flüssigkeitssäule, die zwischen den Elektroden liegt, wurde dann auf die oben beschriebene Weise bestimmt. Um einen neuen Konzentrationsgrad der Salzlösungen zu erreichen, goß ich eine bestimmte Menge heraus und wog das übrige. Dann fügte ich destilliertes Wasser hinzu und wog das Widerstandsgefäß mit seinem Inhalt von neuem. Das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Flüssigkeit im letzteren und im ersteren Falle gibt das Maß der Verdünnung für jeden einzelnen Fall an. Dann wurde noch einmal wie oben geschüttelt und eine neue Widerstandsmessung gemacht. Diese Operation wurde wiederholt, bis man zu so beträchtlichen Verdünnungen gelangte, daß der Gehalt an Salz in der Flüssigkeit sich dem des destillierten Wassers näherte. Dann wurde die Operation unterbrochen, weil es unter diesen Umständen sehr schwer ist, den Einfluß zufälliger Verunreinigungen zu vermeiden, was trotz der üblichen Vorsichtsmaßregeln fast unmöglich ist.

[**20**] Die erste Messung wurde in dieser Weise mit einer Lösung (*Na Cl*) nach der im § 4 angegebenen Methode durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte waren sehr unregelmäßig, was mich auf den Gedanken brachte, daß die Art der Ausführung fehlerhaft sei. Dieser Fehler konnte kaum von etwas anderem herrühren, als von schlechtem Umrühren, denn wenn man nach einem Versuch eine gewisse Flüssigkeitsmenge zurückbehalten hat, so wird sie sich auf dem Grund des Widerstandsgefäßes festsetzen, während das hinzugefügte destillierte Wasser in den oberen Teilen bleibt. Diese Ungleichmäßigkeit im Salzgehalt der untersuchten Flüssigkeit wird immer eine Vergrößerung des Widerstandes verursachen, die durch die oben beschriebene Rührung nicht ausgeglichen wird. Um möglichst schnelles und sorgfältiges Durchrühren zu ermöglichen, habe ich folgende Methode angewendet. Eine gewöhnliche Pipette von 5 ccm Inhalt wurde während des Umrührens sehr schnell auf den Boden des Widerstandsgefäßes gebracht, wo sie sich mit der Flüssigkeit der unteren, konzentrierten Schichten füllte; dann wurde sie ebenso schnell an die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht und ihr Inhalt in die oberen, salzarmen Schichten ausgegossen. Diese Operation wurde ungefähr zwanzigmal wiederholt; dann hielten wir die Flüssigkeit für genügend untermischt. Die Mischung war gewisser-

maßen in vertikaler Richtung erfolgt, während die gewöhnliche Rührung mit einem Glasstabe in horizontaler Richtung erfolgt, was natürlich nicht so wirksam sein kann.

Nach Anwendung der oben beschriebenen Rührmethode zeigten die gefundenen Zahlen eine auffallende Regelmäßigkeit. Die benutzte Pipette wurde jedesmal nach dem Gebrauch mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

§ 7. Reduktionsfaktoren und absolutes Maß.

Die beiden Elektrodenplatten eines der oben beschriebenen Widerstandsgefäße waren 46,9 mm voneinander entfernt. Der Durchmesser der oberen Elektrodenplatte betrug 25,1 mm und der der unteren Platte 24,6 mm [21]. Die mittlere Glasröhre r hatte einen Durchmesser von 5,8 mm. Die Kautschukplatte hatte einen Durchmesser von 9 mm und eine Dicke von 2 mm. Eine Quecksilbersäule, die den Raum zwischen den Elektroden ausfüllen würde, hätte folglich einen Widerstand von ungefähr 0,0001028 Siemenseinheiten. Ein anderes Widerstandsgefäß ergab eine entsprechende Zahl von ungefähr 0,0000966 Siemenseinheiten. Die unten angegebenen Messungen sind mit diesem Widerstandsgefäß ausgeführt. Ist ein Ohm gleich 1,047 Siemenseinheiten [3]), so ist der spezifische Widerstand (s) der Lösung, wenn man als Einheit die des Quecksilbers wählt, und wenn w der beobachtete Widerstand in Ohm ist

$$s = \frac{w\,1{,}047}{0{,}0000966} \tag{1}$$

und die spezifische Leitfähigkeit k ist

$$k = \frac{0{,}966}{1{,}047}\,l.\ 10^8, \tag{2}$$

wenn l die beobachtete Leitfähigkeit bedeutet; sie ist gleich 1 gesetzt, wenn die Flüssigkeitssäule im Widerstandsgefäß einen Widerstand von 10000 Ohm hat.

Die von *Kohlrausch* eingeführte molekulare Leitfähigkeit (λ) erhält man aus obigen Zahlen, indem man setzt:

$$\lambda = k\frac{\nu A}{P\sigma}. \tag{3}$$

σ ist das spezifische Gewicht der Lösung, das hier immer gleich 1 gesetzt ist, da die Verdünnung sehr groß ist. A ist die Anzahl Äquivalente des gelösten Präparates und $\frac{P}{\nu}$ die

Anzahl der in 1 Liter untersuchter Flüssigkeit gelösten Gramme; $\frac{P}{A\nu}$ wird die Molekelzahl der Lösung genannt[4]).

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erproben, habe ich eine Untersuchung mit einer Lösung von 0,0437 g *NaCl* in 40,88 g Wasser gemacht. Hierbei benutzte ich das erste der obigen Widerstandsgefäße [22]. Die Molekelzahl der Lösung $\frac{P}{A\nu}$ ist also, wenn $A = 58{,}5$ ist, gleich $^1/_{54,9}$. Aus diesen Zahlen und dem beobachteten Widerstande von 589 Ohm bei 16° berechnet man aus den Formeln (2) und (3) λ für 18° gleich $955 \cdot 10^{-8}$. Der Temperaturkoeffizient ist gleich dem von *Kohlrausch* bestimmten gesetzt worden. Für eine Lösung von *NaCl*, deren Molekelzahl 0,5 ist, hat *Kohlrausch**) $\lambda = 760 \cdot 10^{-8}$ gefunden. Aus den Tabellen von *Lenz***) ersieht man, daß die molekulare Leitfähigkeit in diesen beiden Fällen im Verhältnis von 29,51 : 23,7 = 1,247 : 1 stehen muß. In Wirklichkeit sind diese beiden Zahlen 1,257 : 1 also in einer Übereinstimmung mit der berechneten Zahl, die vollkommen zufriedenstellt, besonders wenn man bedenkt, daß die Zahl 1,247 durch eine kleine Extrapolation gefunden wurde, und daß die Zahl 1,257 auf den oben angegebenen Messungen der Oberfläche und des Abstandes der Elektroden beruhte. Die Brauchbarkeit der Methode scheint durch diesen Versuch bewiesen.

§ 8. Das zu den Untersuchungen benutzte destillierte Wasser.

Ich benutzte zuerst ein Wasser, das nach seinem Widerstande zu urteilen eine relativ große Menge gelöster Salze enthalten zu haben scheint; denn es hatte nur einen Widerstand von 20000 Ohm. Später habe ich mir ein viel reineres Wasser aus der Instruktions-Apotheke Nordstjernan verschafft. Dieses Wasser hatte zuerst nur einen Widerstand von 190000 Ohm, der später auf mehr als 200000 Ohm anstieg, nachdem ich es 4 Tage in einem geschlossenen Glasgefäß von ungefähr 7 Litern Inhalt aufbewahrt hatte. Nach $1^1/_2$ Wochen war der Widerstand bis 260000 Ohm gestiegen. Dieser Wert blieb dann erhalten, ohne sich wesentlich zu verändern. Mit dem ersten destillierten Wasser

*) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6 (1879).

**) *R. Lenz*, Mém. de l'Ac. Imp. de Sc. de St. Petersbourg. Ser. 7 Bd. 26. Nr. 3. (1878.)

verglichen, mußte dieses letztere mindestens 13 mal so rein sein (§ 15). Dieses zeigt, in welchem Maße verschiedene Arten von destilliertem Wasser sich voneinander unterscheiden können. Wenn man die spezifische Leitfähigkeit des letzten Wassers nach Formel (2) des vorhergehenden § berechnet, findet man sie zu $3{,}51 \cdot 10^{-10}$, mithin also beträchtlich größer als $0{,}72 \cdot 10^{-10}$, die des reinsten von *Kohlrausch* hergestellten*) destillierten Wassers; daher muß es noch eine gewisse Menge Hydrate oder Salze gelöst enthalten. Es ist eigentümlich, daß der Widerstand sich während des Aufbewahrens vergrößert hat, während die Autoren sich fast immer über das Gegenteil beklagen, was sie einer fortgesetzten Auflösung von Glasteilchen der Innenseite des Aufbewahrungsgefäßes zuschreiben. Es ist schwer, die soeben erwähnten Erscheinungen zu erklären, wenn man nicht annimmt, daß eine geringe Algenvegetation am Grunde des Gefäßes die zunächst liegenden Salzteilchen des Wassers absorbiert hat. Das zu den Untersuchungen verwandte Wasser wurde stets mittels einer Pipette von der Oberfläche entnommen. Unsere Vermutung wird in gewissem Grade dadurch bestätigt, daß, als das Wasser knapp wurde, und man vom Grunde des Gefäßes schöpfen mußte, der Widerstand sich beträchtlich verminderte. Hierauf wurde eine neue Portion destillierten Wassers hergestellt; es hatte beinahe dieselben Eigenschaften wie das erste. Alle untenstehenden Versuchsreihen sind mit solchem destilliertem Wasser angestellt, mit Ausnahme einiger weniger, die mit destilliertem Wasser von einem Widerstande von 20000 Ohm ausgeführt wurden.

Wegen der später folgenden Untersuchung (§ 17) über die Bedeutung der bei den Versuchen erhaltenen Zahlen wird man die Natur der im destillierten Wasser vorhandenen Salze prüfen müssen. Salze, die Verunreinigungen hervorrufen, können in zwei Hauptgruppen geteilt werden: 1. Salze, die in den Wasserteilchen enthalten sind, die in Form von Tropfen aus der Retorte in die Vorlage übergehen. 2. Salze, die bei der Destillation in Gasform verwandelt und mit dem Wasserdampf fortgeführt werden.

Es ist nicht anzunehmen, daß die erste Gruppe in einem beträchtlichen Maße im oben erwähnten Wasser enthalten ist. Es wurde in einem großen Destillierkolben mit relativ engem Retortenhals destilliert, wodurch die Tropfen, wie leicht erklärlich, zum großen Teil entweder in die Retorte selbst oder

---

*) *Kohlrausch*, Ber. d. Akad. d. Wissenschaften zu München. 1875. 3. math.-phys. Klasse. S. 287.

auf die Innenwände fielen, so daß nur ein sehr kleiner Teil in die Vorlage*) gelangen konnte.

Die Salze der zweiten Gruppe kann man durch mechanische Mittel nicht aus der Vorlage entfernen.

Wenn ein oder alle beide Zersetzungsprodukte eines gelösten Salzes, das durch Wasser dissoziiert wird, flüchtig sind, so kann man es nach *Berthelot***) durch Destillation nicht entfernen. Diese Beobachtung ist besonders auf Ammoniumsalze anwendbar. Damit jedoch eine noch so kleine Menge des Salzes destillieren kann, müssen beide Zersetzungsprodukte flüchtig sein; denn wenn eines der beiden in der Retorte zurückbleibt, verhindert es aus wohlbekannten Gründen eine weitere Zersetzung des fraglichen Salzes, wodurch der Prozeß gehemmt wird. Je stabiler das Salz in bezug auf Wasser ist, desto schneller wird diese Hemmung vor sich gehen. Ferner können die flüchtigen Salze mit dem Wasser verdampfen. Man kann also als hauptsächliche Ursache der Verunreinigungen des destillierten Wassers solche Salze annehmen, deren Zersetzungsprodukte (Säure oder Base) bei Gegenwart von Wasser flüchtig sind, oder die selbst flüchtig sind, ohne zersetzt zu werden. Unter den im gewöhnlichen Wasser vorkommenden Salzen haben nur die Ammoniumsalze diese Eigenschaften; die letztere nur das Nitrat, Carbonat und Chlorid des Ammoniaks. Besonders das Salz NH_4NO_3 ist destillierbar***). Deshalb muß man annehmen, daß es in relativ beträchtlicher Menge im destillierten Wasser vorhanden ist. Auch das Carbonat muß sich in größerer Menge als die andern Ammoniumsalze (das Nitrat vielleicht ausgenommen) im destillierten Wasser vorfinden, da es in größerem Maße als die andern Salze zersetzt wird.

§ 9. Berechnungen der bei den Untersuchungen beobachteten Werte.

Wenn man bei den Untersuchungen gefunden hat, daß der Widerstand einer gewissen Lösung gleich w Ohm ist, und der Widerstand des Lösungsmittels bei derselben Temperatur ω Ohm beträgt, so berechnet sich die Leitfähigkeit in einer willkürlichen Einheit, die man nach § 7 reduzieren kann, nach der Formel

$$l = \frac{10000}{w} - \frac{10000}{\omega}. \tag{4}$$

*) Vgl. *Wurtz*, Dictionnaire de Chimie pure et appliqué art: Distillation (1872).

**) *Berthelot*, Essai de mechanique chimique. Bd. II. S. 219 (1879)

***) *Berthelot*, l. c.

Alle diese Widerstände sind in demselben Widerstandsgefäß (§ 7) bestimmt worden und daher vollkommen vergleichbar [**25**]. Um die unbedeutende Unsicherheit des Leitvermögens, von der man annehmen kann, daß sie vom Umrühren stammt, möglichst zu eliminieren, wurde der Widerstand ω des destillierten Wassers bestimmt, nachdem es in der gleichen Weise wie die untersuchten Lösungen umgerührt worden war.

Die Gründe für diese Berechnungsweise von l sind folgende:

1. In Satz 3 (§ 15) der auf von obigen Bemerkungen unabhängigen Untersuchungen beruht, wird bewiesen, daß die Leitfähigkeit einer verdünnten Salzlösung $\left(\text{hier}\,\frac{1000}{w}\right)$ gleich der Summe der Leitfähigkeiten des gelösten Salzes (l), und der Leitfähigkeit des Lösungsmittels ist $\left(\text{in Formel (4) gleich}\,\frac{10\,000}{\omega}\right)$.

2. Einige Versuchsreihen mit Lösungen desselben Salzes sind mit destilliertem Wasser von verschiedener Reinheit gemacht worden, d. h., wo ω für das eine Wasser gleich 0,5, für das andere ungefähr gleich 0,04 ist. Die daraus nach Formel (4) berechneten Werte stimmen gut miteinander überein.

3. Die Regelmäßigkeit der Reihenfolge der so (nach Formel 4) berechneten Salzlösungen ist eine nachträgliche Bestätigung der Richtigkeit der Formel (s. Tabelle A und B § 11).

Die Tabelle A ist auf die beschriebene Weise berechnet worden; sie zeigt, daß, wenn eine Salzlösung in bestimmtem Verhältnis verdünnt wird, die Leitfähigkeit in einem andern bestimmten Verhältnis abnimmt. Um die Zahlen in den verschiedenen Reihen miteinander vergleichbar zu machen, ist eine Umrechnung vorgenommen worden, durch die alle Verdünnungen auf das Verhältnis $1:2$ zurückgeführt worden sind. Die Rechnung wird in folgender Weise ausgeführt: Wenn $1:u$ das Verhältnis zwischen den Verdünnungen zweier Lösungen desselben Salzes ist, die nacheinander untersucht worden sind, d. h. wenn eine Lösung u mal verdünnter ist als eine andere, so ist das Verhältnis zwischen den Widerständen nach Tabelle A in diesen beiden Fällen gleich $1:m$, d. h. die eine Lösung hat eine m mal kleinere Leitfähigkeit als die andere.

Ist nun $1:x$ das Verhältnis zwischen dem Widerstande zweier Lösungen, deren Verdünnungen im Verhältnis von $1:2$ stehen, so wird folgende Beziehung gelten: Wenn die Verdünnung gleich $1:2^p$ ist, so ist das Verhältnis der Wider-

stände, wenn der Prozeß vollkommen gleichförmig vor sich geht, gleich $1 : x^p$, folglich haben wir:

$$1 : 2^p = 1 : u \text{ und } 1 : x^p = 1 : m,$$

woraus sich x nach folgender Formel berechnen läßt:

$$\log \log x = \log \log m - \log \log u + \log \log 2. \qquad (5)$$

[26] Die nach dieser Formel berechneten x drücken nach dem Gesagten aus, in welchem Verhältnis die Leitfähigkeit einer Salzlösung sich vermindert, wenn diese durch Wasser auf ihr doppeltes Volumen verdünnt wird; sie sind in der Tabelle B wiedergegeben (§ 11).

Für Säuren, Basen und unbeständige Salze gilt der Satz 3 (§ 15) nicht, infolgedessen auch die Formel (4) nicht (§ 17 und 19). Um jedoch einige Schlüsse aus den beobachteten Werten ziehen und diese Körper mit den Salzen im eigentlichen Sinne vergleichen zu können, habe ich die Werte auch nach obigen Formeln (4) und (5) berechnet und die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen A und B wiedergegeben.

§ 10. Untersuchte Körper.

Alle zu den Untersuchungen benutzten Präparate sind von der Instruktions-Apotheke Nordstjernan in Stockholm hergestellt worden; sie können also nicht als vollkommen rein angesehen werden. Aber in diesem Falle können kleine Verunreinigungen keinen so großen und schädlichen Einfluß ausüben, wie wenn es sich um die Untersuchung von Metallwiderständen handelt. Denn nach Satz 2 (§ 15) ist auf Grund der Untersuchungen von *Hittorf* die Summe der Leitfähigkeiten zweier Salze in ein und derselben Lösung gleich der Leitfähigkeit der Lösung der gemischten Salze. Besteht also ein Präparat aus 99 % eines Salzes und 1 % eines andern Salzes, so wird die verdünnte Lösung in bezug auf die galvanische Leitfähigkeit Eigenschaften besitzen, die aus 99 % der Eigenschaften der Lösung des ersten Salzes bestehen und aus 1 % der letzteren Salzlösung. Die Eigenschaften der verschiedenen Salze sind in dieser Beziehung nur wenig voneinander verschieden; deshalb üben die Verunreinigungen keinen so beträchtlichen Einfluß aus, als daß man die berechneten Zahlen nicht für annähernd richtig halten könnte, was durch die Regelmäßigkeit bestätigt wird, mit der die Lösungen analoger Präparate sich untereinander anordnen (§ 12—14). [27] Die Stoffe, die ich untersucht habe, sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

	OH	Cl	Br	J	F	NO_3	ClO_3	CH_3COO	CN	SCN	$1/2\,SO_4$	$1/2\,CO_3$	$1/3\,PO_4$	$1/2\,B_4O_7$	$1/2\,SiO_3$
H	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	1	—	1	1	—
K	1	—	1	1	—	1	1	—	1	1	—	1	—	—	—
Na	1	1	1	1	1	—	—	1	—	—	1	1	1	1	1
NH_4	1	1	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$1/2$ Ca	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$1/2$ Ba	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$1/2$ Mg	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$1/2$ Zn	—	1	—	—	—	1	—	1	—	—	1	—	—	—	—
$1/2$ Cu	—	1	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—
$1/2$ KH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—
$1/3\,NaH_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
$1/3\,NaNH_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—

Es sind deren also 47. Die mit den Formeln NH_4OH, $H\,1/2(B_4O_7)$ und $Na\,1/2\,(SiO_3)$ angeführten Präparate sind Ammoniak, Borsäure und Natriumsilikat, die in Wirklichkeit diese Formeln nicht haben, aber hier so angeführt wurden, damit die Dimensionen der Tabelle nicht zu groß werden.

§ 11. Relative Messungen.

In Tabelle A sind die Versuchsreihen sowie die nach Formel (4) berechneten Zahlen zusammengestellt. Die erste Kolonne der Tabelle enthält die beobachteten Widerstände, die zweite die Temperatur, die dritte das Verhältnis der Verdünnungen zweier aufeinanderfolgender Lösungen desselben Präparates. Die vierte enthält das entsprechende Verhältnis der Widerstände zweier aufeinanderfolgender Lösungen, die reziproken Werte der nach Formel (4) berechneten Leitfähigkeiten l, die mittels des später (§ 14) angegebenen Temperaturkoeffizienten auf die gleiche Temperatur reduziert worden sind [**28**]. Wo diese fehlten, wurden die entsprechenden Werte den Arbeiten von *Kohlrausch* entnommen.

Im allgemeinen waren die Temperaturunterschiede so unbedeutend, daß derselbe Temperaturkoeffizient ohne merklichen Fehler für mehrere Lösungen benutzt werden konnte; besonders da der Temperaturkoeffizient sich mit der Verdünnung sehr wenig ändert, wenigstens wenn diese einen gewissen Grad erreicht hat. In Tabelle A′ sind entsprechende Versuchsreihen zusammengestellt, in denen mit der Verdünnung nicht so schnell fortgeschritten wurde.

Tabelle A.[5]

Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
Säuren.			
Salzsäure HCl.			
865 Ohm	17,1	1 : 5,82	1 : 5,89
5200 »	15,1	1 : 8,47	1 : 11,19
45500 »	15,2		
Salpetersäure HNO_3.			
399 Ohm	16,45	1 : 10,14	1 : 10,46
4095 »	16,25	1 : 8,36	1 : 10,80
36100 »	16,8		
Schwefelsäure H_2SO_4.			
a) 328 Ohm	16,9	1 : 6,98	1 : 6,39
2030 »	18,4	1 : 7,44	1 : 7,87
17160 »	11,7		
b) 456 »	15,0	1 : 9,84	1 : 8,84
3974 »	16,1	1 : 13,16	1 : 17,35
51200 »	16,2		
Metaphosphorsäure HPO_3*).			
1892 Ohm	11,18	1 : 7,61	1 : 6,73
11900 »	13,15	1 : 4,00	1 : 4,90
50950 »	10,1		
Basen.			
Natronlauge NaOH.			
302 Ohm	18,35	1 : 6,82	1 : 8,63
2010 »	29,6	1 : 13,91	1 : 20,2
32900 »	28,2		
Kalilauge KOH.			
82 Ohm	15,1	1 : 5,26	1 : 5,19
423 »	15,3	1 : 9,74	1 : 13,86
5700 »	15,6	1 : 5,81	1 : 7,83
38300 »	15,7	1 : 5,68	1 : 5,76
124000 »	15,7		
[29] Kalkwasser $Ca(OH)_2$.			
195 Ohm	16,6	1 : 3,89	1 : 3,77
729 »	16,8	1 : 5,41	1 : 8,01
5690 »	16,9	1 : 5,80	1 : 7,80
37500 »	17,1		
Bariumhydroxyd $Ba(OH)_2$).**			
660 Ohm	16,8	1 : 2,01	1 : 1,99
1280 »	16,5	1 : 2,01	1 : 2,06
2450 »	16,9		
5830 »	17,0	1 : 2,03	1 : 2,62
10400 »	16,7	1 : 2,04	1 : 2,30
14300 »	16,7		
Saure Salze.			
Saures Kaliumsulfat $KHSO_4$.			
148 Ohm	16,2	1 : 12,99	1 : 9,56
1401 »	16,6	1 : 4,73	1 : 4,66
6310 »	17,2	1 : 7,50	1 : 9,54
47900 »	17,3		
Saures Natriumphosphat NaH_2PO_4.			
593 Ohm	16,2	1 : 5,91	1 : 5,29
3098 »	16,4	1 : 6,62	1 : 7,24
20450 »	16,5	1 : 6,12	1 : 7,27
92800 »	16,6		
Saures Kaliumcarbonat $KHCO_3$.			
432 Ohm	16,1	1 : 5,97	1 : 5,66
2406 »	16,4	1 : 6,29	1 : 6,20
14150 »	16,4	1 : 6,55	1 : 7,10
73500 »	16,5		

*) Durch Lösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser hergestellt.

**) Diese Versuchsreihe wurde mit destilliertem Wasser von 20000 Ohm Widerstand durchgeführt, sie ist übrigens nicht ganz exakt und wurde einmal unterbrochen.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4$.			
250 Ohm	15,3	1 : 8,15	1 : 7,56
1868 »	15,4	1 : 7,06	1 : 6,97
12280 »	15,5	1 : 5,37	1 : 5,69
53800 »	15,5		
Salze kondensierter Säuren. Borax $Na_2B_4O_7$.			
471 Ohm	17,6	1 : 7,63	1 : 6,77
3156 »	17,6	1 : 6,60	1 : 6,08
18170 »	17,5	1 : 5,59	1 : 5,41
76000 »	17,5		
Natriumsilikate.			
711 Ohm	16,3	1 : 5,21	1 : 4,64
3240 »	16,5	1 : 7,00	1 : 6,44
19300 »	16,5	1 : 4,91	1 : 4,92
70000 »	16,5		
Neutralsalze. Mehrbasischer Säuren und einsäuriger Basen. Trinatriumphosphat Na_3PO_4.			
1302 Ohm	15,4	1 : 4,61	1 : 4,41
5650 »	15,2	1 : 3,83	1 : 4,09
22700 »	13,3	1 : 3,85	1 : 4,36
70300 »	16,2		
Natriumcarbonat Na_2CO_3.			
396 Ohm	14,4	1 : 9,26	1 : 7,86
3085 »	14,6	1 : 5,39	1 : 5,95
17400 »	14,8	1 : 6,90	1 : 7,23
91600 »	14,9		
[30] Kaliumcarbonat K_2CO_3.			
275 Ohm	15,5	1 : 6,68	1 : 5,97
1624 »	15,7	1 : 6,39	1 : 7,21
11100 »	15,8	1 : 6,64	1 : 7,21
58700 »	15,9		
Natriumsulfat Na_2SO_4.			
645 Ohm	15,1	1 : 7,37	1 : 6,54
4157 »	15,2	1 : 7,42	1 : 7,11
27100 »	15,4	1 : 4,22	1 : 4,24
87500 »	15,6		

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$.			
196 Ohm	15,2	1 : 5,20	1 : 4,47
867 »	15,6	1 : 6,17	1 : 5,67
4800 »	15,9	1 : 9,88	1 : 9,29
38500 »	16,1	1 : 3,58	1 : 3,51
98200* »	16,3		
Mehrbasische Säuren und mehrsäurige Basen. Zinksulfat $ZnSO_4$.			
825 Ohm	15,4	1 : 6,06	1 : 4,49
3610 »	15,7	1 : 6,60	1 : 5,56
18620 »	15,9	1 : 5,97	1 : 5,52
74500 »	15,9		
Kupfersulfat $CuSO_4$.			
546 Ohm	16,4	1 : 6,55	1 : 4,87
2635 »	16,3	1 : 7,36	1 : 6,09
15750 »	14,7	1 : 2,77	1 : 2,75
37000 »	15,3	1 : 3,73	1 : 3,88
100600* »	15,3		
Einbas. Säuren und mehrsäur. Basen. Kupferacetat $Cu(CH_3COO)_2$.			
831 Ohm	15,9	1 : 7,25	1 : 4,52
3700 »	16,1	1 : 6,27	1 : 4,79
16800 »	16,3	1 : 5,25	1 : 4,76
64800 »	16,4		
Zinkacetat $Zn(CH_3COO)_2$.			
540 Ohm	17,4	1 : 7,93	1 : 6,22
3327 »	17,4	1 : 6,34	1 : 5,81
18280 »	17,4	1 : 6,87	1 : 6,58
88000 »	17,65		
Zinknitrat $Zn(NO_3)_2$.			
442 Ohm	15,5	1 : 4,56	1 : 4,16
1819 »	15,7	1 : 7,61	1 : 7,12
12390 »	15,7	1 : 5,69	1 : 5,61
56400 »	15,8		

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
525 Ohm	15,4	1 : 6,50	1 : 5,98
3087 »	15,7	1 : 8,28	1 : 7,82
22320 »	15,9	1 : 8,15	1 : 8,45
118000* »	16,1		

Kupferchlorid $CuCl_2$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
247 Ohm	16,8	1 : 3,85	1 : 3,53
852 »	17,6	1 : 4,29	1 : 3,97
3380 »	17,2	1 : 4,05	1 : 3,81
12460 »	17,1	1 : 6,13	1 : 5,89
59500 »	17,1		

[31] Zinkchlorid $ZnCl_2$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
232 Ohm	17,5	1 : 4,84	1 : 4,29
998 »	17,3	1 : 8,26	1 : 7,58
7360 »	17,4	1 : 8,72	1 : 8,63
52100 »	17,4		

Magnesiumchlorid $MgCl_2$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
564 Ohm	17,2	1 : 5,46	1 : 4,93
2740 »	17,4	1 : 6,71	1 : 6,49
16800 »	17,4	1 : 6,87	1 : 6,77
82500 »	17,5		

Calciumchlorid $CaCl_2$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
276 Ohm	15,0	1 : 5,75	1 : 5,19
1423 »	15,2	1 : 6,40	1 : 5,97
8240 »	15,4	1 : 5,07	1 : 4,93
35800 »	15,5	1 : 4,42	1 : 4,36
105200* »	15,5		

Einbas. Säuren u. einsäur. Basen.

Cyankalium KCN.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
221 Ohm	15,6	1 : 7,07	1 : 6,79
1480 »	15,8	1 : 6,06	1 : 6,85
9570 »	16,2	1 : 5,04	1 : 5,88
43900 »	16,4		

Rhodankalium KSCN.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
175 Ohm	14,6	1 : 6,45	1 : 6,17
1070 »	14,8	1 : 4,79	1 : 4,67
4875 »	15,0	1 : 6,47	1 : 6,48
27700 »	15,2	1 : 4,67	1 : 5,08
89000 »	15,2		

Natriumacetat $NaCH_3COO$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
470 Ohm	16,3	1 : 7,37	1 : 6,70
3100 »	16,5	1 : 6,93	1 : 6,73
19500 »	16,7	1 : 7,61	1 : 7,68
101500 »	16,6		

Kaliumchlorat $KClO_3$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
270 Ohm	15,2	1 : 6,68	1 : 6,19
1646 »	15,6	1 : 6,81	1 : 6,62
10320 »	16,2	1 : 5,62	1 : 5,58
47600 »	16,4		

Silbernitrat $AgNO_3$.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
456 Ohm	16,3	1 : 6,47	1 : 6,13
2745 »	16,6	1 : 5,84	1 : 5,81
15150 »	16,8	1 : 6,34	1 : 6,44
75400 »	16,9		

Ammoniumnitrat NH_4NO_3.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
315 Ohm	16,6	1 : 7,83	1 : 7,34
2295 »	16,7	1 : 7,66	1 : 7,50
16250 »	16,7	1 : 10,14	1 : 10,86
107500* »	16,8		

Natriumfluorid NaF.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
224 Ohm	15,8	1 : 4,29	1 : 4,02
870 »	16,1	1 : 4,60	1 : 4,48
3800 »	16,6	1 : 6,28	1 : 6,13
21400 »	17,0	1 : 5,09	1 : 5,18
81200 »	17,0		

[32] Ammoniumjodid NH_4J.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
424 Ohm	10,4	1 : 6,38	1 : 6,14
2550 »	10,8	1 : 5,21	1 : 5,09
12440 »	11,3	1 : 7,43	1 : 7,52
73150 »	11,55		

Kaliumjodid KJ.

Beob. Widerstände	Temp. °C	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
347 Ohm	15,5	1 : 6,33	1 : 6,10
2085 »	15,9	1 : 16,18	1 : 15,6
29400 »	16,1	1 : 5,69	1 : 5,50
111000* »	16,4		

Natriumjodid NaJ.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
237 Ohm	17,1	1 : 8,66	1 : 7,99
1 882 »	17,2	1 : 8,67	1 : 8,37
15 030 »	17,3	1 : 6,47	1 : 6,43
76 100 »	17,3		

Kaliumbromid KBr.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
539 Ohm	11,1	1 : 6,08	1 : 5,85
3 112 »	11,4	1 : 4,82	1 : 4,78
14 220 »	11,7	1 : 6,11	1 : 6,23
70 530 »	11,9		

Natriumbromid NaBr.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
204 Ohm	12,1	1 : 6,07	1 : 5,67
1 150 »	12,2	1 : 7,19	1 : 6,96
7 790 »	12,3	1 : 6,86	1 : 6,97
46 700 »	12,35		

Ammoniumchlorid NH_4Cl.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
179 Ohm	17,4	1 : 9,05	1 : 8,27
1 475 »	17,4	1 : 8,74	1 : 8,49
12 060 »	17,4	1 : 8,39	1 : 8,28
77 400 »	17,4		

Natriumchlorid NaCl, Kaliumnitrat KNO_3 siehe Tab. A′.

Mischung von NaCl + ¼ HCl.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
273 Ohm	15,8	1 : 5,15	1 : 4,96
1 337 »	16,2	1 : 7,56	1 : 7,86
10 065 »	16,7	1 : 5,67	1 : 7,30
59 500 »	17,0		

Ammoniakwasser NH_3.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
3 827 Ohm	16,8	1 : 7,54	1 : 2,50
9 220 »	16,5	1 : 12,78	1 : 3,05
25 800 »	16,5		

[33]

Tabelle A′.

Salpetersäure HNO_3.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
118 Ohm	14,6	1 : 2,00	1 : 2,12
248 »	15,2	1 : 2,00	1 : 2,05
506 »	15,4	1 : 2,01	1 : 1,99
1 011 »	15,2	1 : 2,00	1 : 2,02
2 000 »	15,8	1 : 1,99	1 : 2,02
4 035 »	15,4	1 : 1,99	1 : 2,05
8 082 »	15,6	1 : 2,01	1 : 2,13
16 520 »	15,5	1 : 2,00	1 : 2,22
33 400 »	15,5	1 : 1,99	1 : 2,36
64 500 »	15,5	1 : 2,00	1 : 2,01
98 100* »	15,6		

Kaliumnitrat KNO_3.

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
211 Ohm	16,0	1 : 1,99	1 : 1,94
408 »	16,2	1 : 1,99	1 : 1,94
784 »	16,4	1 : 1,99	1 : 1,94
1 515 »	16,4	1 : 2,00	1 : 1,96
2 931 »	16,6	1 : 2,00	1 : 1,98
5 705 »	16,6	1 : 2,00	1 : 1,98
10 950 »	16,7	1 : 2,00	1 : 1,99
20 500 »	16,8	1 : 2,00	1 : 1,97
35 400 »	17,1	1 : 1,99	1 : 1,96
60 000 »	17,0	1 : 1,99	1 : 2,01
91 300* »	17,0		

Chlornatrium NaCl*).

Beob. Widerstände	Temp. °C.	Verhältnis der Verdünnungen	Verhältnis der Widerstände
591,5 Ohm	16,8	1 : 2,01	1 : 1,99
1 130 »	17,2	1 : 1,99	1 : 1,97
2 095 »	17,4	1 : 2,00	1 : 1,97
3 715 »	17,5	1 : 2,00	1 : 1,98
6 145 »	17,6	1 : 1,99	1 : 1,97
9 150 »	17,7	1 : 1,97	1 : 1,96
12 110 »	17,7		

*) Zum Verdünnen wurde ein Wasser verwendet, dessen Widerstand 18460 Ohm bei 17,8° C. betrug.

Schon aus diesen Tabellen könnte man die meisten im folgenden Paragraphen angegebenen Schlußfolgerungen ziehen. Die eigentümlichen Verhältnisse der sehr verdünnten Salzlösungen in bezug auf die galvanische Leitfähigkeit sind jedoch viel klarer erkennbar, wenn man die Zahlen der Tabellen A und A′ noch einmal nach Formel (5) berechnet, wobei man die in Tabelle B enthaltenen Zahlen erhält. [**34**] Die in dieser Formel vorkommende Größe x, deren Definition man in § 9 findet, ist der größeren Kürze halber als Verdünnungsexponent des Widerstandes oder ganz einfach als Verdünnungsexponent bezeichnet worden. Außer den im vorhergehenden Paragraphen erwähnten Stoffen zeigen die Tabellen A und B auch die Eigenschaften eines in Wasser gelösten Gemisches von Salzsäure und Chlornatrium, um einen Vergleich zwischen diesem Gemisch und den sauren Salzen zu ermöglichen.

Der Verdünnungsexponent verändert sich mit der Konzentration. Da aber diese letztere Eigenschaft nur in wenigen Fällen bestimmt werden konnte, so ist Tabelle B nach Leitfähigkeiten anstatt nach Konzentrationen geordnet worden, was jedoch das Aussehen der Tabelle B nicht merklich verändert. Aus diesem Grunde sind vertikale Linien gezogen worden, welche die nach Formel (4) berechneten Leitfähigkeiten (l) 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 und 0,063 bezeichnen. Die erste horizontale Reihe bedeutet z. B.: Wenn eine Lösung von Natronlauge von der Leitfähigkeit 33,0 verdünnt wird, bis sie die Leitfähigkeit 3,87 besitzt, so ist der mittlere Verdünnungsexponent zwischen diesen Grenzen 2,18 usw. Die Punkte auf der Tabelle bezeichnen die Grenzen der Leitfähigkeiten, zwischen denen der in ihre Mitte gesetzte Verdünnungsexponent gilt. Um Tabelle B zu vervollständigen, wurde nach den Zahlen von *Lenz**) Tabelle B′ berechnet. Tabelle B′ enthält die Verdünnungsexponenten von bedeutend weniger verdünnten Lösungen, als ich sie benutzt habe. Die verdünntesten Lösungen von Tabelle B′ haben im allgemeinen eine nahezu gleiche Konzentration wie die am wenigsten verdünnten Lösungen von Tabelle B.

---

*) *Lenz*, l. c.

[35]

Tabelle B.

	128 — 64	64 — 32	32 — 16	16 — 8	8 — 4	4 — 2
NaOH		·		2,18		·
KOH	·	1,99	·	2,23		
$Ca(OH)_2$		·	1,97	·	2,31	
$Ba(OH)_2$				· 1,98	·2,05	·
HCl				·	2,01	
HNO_3			·	2,02		·
H_2SO_4			·	1,94	·	
»			·		1,94	·
HPO_3					·	1,95
$KHSO_4$	·		1,84		·	1,99
NaH_2PO_4			·	1,92		·
$KHCO_3$			·	1,96	·	
$NaNH_4HPO_4$ ..		·		1,95	·	
$Na_2B_4O_7$			·	1,92		·
Natrium-silikate				·	1,91	·
Na_3PO_4					·	1,96
K_2CO_3		·	1,92		·	2,09
Na_2CO_3			·	1,90		·
Na_2SO_4				·	1,92	·
$(NH_4)_2SO_4$		·	1,88	·	1,94	·
$ZnSO_4$				·	1,78	·
$CuSO_4$			·	1,79		·
$Cu(CH_3COO)_2$.				·	1,70	·
$Zn(CH_3COO)_2$.			·	1,84		·
$Zn(NO_3)_2$			·	1,92	·	1,95
$Ca(NO_3)_2$			·		1,94	·
$CuCl_2$		·	1,91	·	1,93	·
$ZnCl_2$		·	1,90	·		1,94
$MgCl_2$			·	1,92		·
$CaCl_2$		·	1,92		·	1,95
KCN		·	1,97		·	2,10
KSCN		·	1,97	·	1,98	·
$NaCH_3COO$ ..			·	1,94		·
$AgNO_3$			·	1,96		·
NH_4NO_3			·	1,96		
KNO_3		· 1,95	· 1,95	· 1,95	· 1,96	· 1,98
$KClO_3$		·		1,95	·	1,98
NaF		·	1,94	·	1,98	·
NH_4J			·	1,97		·
NaJ		·		1,95	·	
KJ			·	1,97	·	
NaBr		·	1,95	·		1,98
KBr			·	1,97		·
NH_4Cl		·	1,95		·	1,98
NaCl			·	1,98 ·	1,98 ·	1,97 ·
$NaCl+\frac{1}{4}HCl$.		·	1,97		·	2,03
	128 — 64	64 — 32	32 — 16	16 — 8	8 — 4	4 — 2

Tabelle B. (Fortsetzung.)

	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06
NaOH		2,21		·		
KOH	· ·	2,25		·		
$Ca(OH)_2$	·	2,25		·		
$Ba(OH)_2$	·	2,57	· 2,25	·		
HCl	·	· 2,19		·		
HNO_3		2,18	·			
H_2SO_4	2,04	·				
»		2,16		·		
HPO_3		·	2,21	·		
$KHSO_4$	·	2,17		·		
NaH_2PO_4	2,07		·	2,14	·	
$KHCO_3$	1,99	·	2,06		·	
NaH_4NHPO_4	1,99	·	2,05	·		
$Na_2B_4O_7$	1,94	·		1,98	·	
Natrium-silikate	1,94		·	2,00	·	
Na_3PO_4	·	2,08	·	2,24	·	
K_2CO_3		·	2,06		·	
Na_2CO_3	2,08	·		2,04	·	
Na_2SO_4		1,97	·	2,00	·	
$(NH_4)_2SO_4$		1,96		· 1,98	*.	
$ZnSO_4$	1,88		·	1,94	·	
$CuSO_4$	1,87	·	1,99	·	2,04	*
$Cu(CH_3COO)_2$	1,81	·		1,92	·	
$Zn(CH_3COO)_2$	1,94	·		1,97		
$Zn(NO_3)_2$		·	1,99	·		
$Ca(NO_3)_2$	1,96		·	2,02		.*
$CuCl_2$	1,94	·	1,97	·		
$ZnCl_2$	·	1,99		·		
$MgCl_2$	1,98	·	1,99		·	
$CaCl_2$	·	1,98		·	1,99	*.
KCN		·	2,14	·		
KSCN		2,00	·	2,10	·	
$NaCH_3COO$	1,98		·	2,01	*.	
$AgNO_3$	1,99	·		2,01	·	
NH_4NO_3	1,98	·				
KNO_3	· 1,98	· 1,99	· 1,97	· 1,97	· 2,01	.*
$KClO_3$		·	2,00	·		
NaF	1,98		·	2,01	·	
NH_4J	1,98	·	2,01		·	
NaJ	1,98	·	2,00		·	
KJ	1,98		·			
NaBr	·		2,01	·		
KBr	1,99	·	2,01		·	
NH_4Cl		·	1,99		·	
NaCl	1,98 ·	1,98 ·	1,99 ·			
NaCl+½HCl		·	2,19	·		
	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06

Tabelle B'.

	2048–1024	1024–512	512–256	256–128	128–64	64–32
NaOH			1,91	1,96	1,98	
KOH				1,96	1,98	
HCl	1,92	1,94	1,97	1,98	1,97	1,99
HNO_3	1,92	1,94	1,97			
H_2SO_4			1,88	1,86	1,84	1,83
$KHSO_4$		1,81	1,80	1,80	1,78	
$KHCO_3$				1,87	1,88	1,89
K_2CO_3				1,85	1,86	1,88
Na_2CO_3				1,75	1,79	1,83
Na_2SO_4				1,76	1,81	1,83
$(NH_4)_2SO_4$			1,82	1,85	1,83	
NH_4NO_3			1,91	1,89	1,91	
KNO_3			1,85	1,87	1,90	
NH_4Cl			1,91	1,91	1,94	
NaCl			1,87	1,90	1,92	

2048 1024 512 526 128 64 32

§ 12. Vorläufige Besprechung der vorstehenden Tabellen.

In bezug auf die Größe des Verdünnungsexponenten besteht zweifellos eine Analogie zwischen den in chemischem Sinne gleichartigen Stoffen. Die nach den chemischen Eigenschaften der Substanzen angeordneten Tabellen B und B' enthalten zuerst die Stoffe mit den größten Verdünnungsexponenten, dann folgen die mit einem sehr veränderlichen Exponenten, und schließlich kommen die Salze, die einen fast unveränderlichen Exponenten haben, der sich sehr wenig von 2 unterscheidet. Ich will im folgenden auf einige der am deutlichsten sich bei Betrachtung der Tab. B und B' ergebenden Tatsachen hinweisen:

1. Alle wässerigen Lösungen von Elektrolyten haben anfangs — bis zu nicht allzugroßen Verdünnungen — einen Verdünnungsexponenten kleiner als 2. Aus Tab. B scheint hervorzugehen, daß die Lösungen einiger Körper, nämlich die von Natronlauge, Salpeter- und Salzsäure diesem Gesetze nicht folgen, aber Tab. B zeigt, daß die genannten Stoffe keine Ausnahme von der allgemeinen Regel machen.

2. Der Verdünnungsexponent wächst im allgemeinen gleichzeitig mit der Verdünnung. Das gilt allgemein mit Ausnahme einiger weniger Stoffe einiger Hydrate und der Carbonate

der Alkalimetalle, — worauf jedoch nicht viel Gewicht zu legen ist (siehe §§ 17 und 19).

3. Die K-, Na- und Ammoniumsalze der gleichen Säure haben nahezu den gleichen Verdünnungsexponenten. Als Beispiel können wir die Analogie zwischen den sieben Haloidsalzen erwähnen, die am Ende der Tab. B angeführt sind. Ebenso verhalten sich die Lösungen von Kali- und Natronlauge und die Carbonate, Sulfate und Nitrate von Na und K.

4. Die Verbindungen von Cl, Br und J sind ebenfalls einander analog. An diese Salze schließen sich die Salze der Salpeter-, Salz- und Fluorwasserstoffsäure an, aber nicht die der Blausäure und der Rhodanwasserstoffsäure. Unbestreitbar ist die Analogie zwischen Salpeter- und Salzsäure. Die Beispiele sind zu zahlreich, um einzeln angeführt zu werden.

5. Baryt- und Kalkwasser stehen einander näher als irgend einem andern der untersuchten Stoffe.

[**38**] 6. Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigen eine große Analogie ebenso wie ihre Salze, die mit Ausnahme von Na_3PO_4 in dieser Beziehung den Carbonaten ähneln.

7. Die Salze der Schwermetalle bilden eine natürliche Gruppe, die durch einen ziemlich kleinen Verdünnungsexponenten gekennzeichnet ist, der sich bei zunehmender Verdünnung dem Werte 2 nähert. Die Salze des Magnesiums und der Alkalierdmetalle bilden den Übergang von den erwähnten Salzen zu denen der Alkalimetalle.

8. Die sauren Salze verhalten sich wie Gemische von Säuren mit Neutralsalzen, wie aus dem Vergleich der für ein Gemisch von Salzsäure und Chlornatrium erhaltenen Werte mit den entsprechenden Werten für saure Salze ersichtlich ist. Das hat nichts befremdliches, wenn man bedenkt, daß die sauren Salze sich in genügend verdünnten Lösungen in Säure und Neutralsalz zersetzen.

9. Würde man den Verdünnungsexponenten der Lösungen gewisser Stoffe, z. B. des Ammoniaks und der Borsäure, berechnen, so würde man bedeutend kleinere Werte als bei den schon erwähnten Stoffen finden. Diese Stoffe nennt *Kohlrausch* *) »Leiter geringerer Ordnung«. Ihr Verdünnungsexponent scheint sich bei wachsender Verdünnung nicht dem Werte 2 zu nähern. Überall zeigt sich eine so auffallende

*) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. VI, S. 190 (1878).

Analogie zwischen den chemischen Eigenschaften der Stoffe und ihrem Verhältnis zueinander bezüglich des Verdünnungsexponenten, daß man sich kaum eine bessere Bestätigung für die Methode von *Kohlrausch* vorstellen kann, das sonst fast unübersehbare Untersuchungsmaterial nach chemischen Grundsätzen anzuordnen.

§ 13. Molekulare Leitfähigkeit.

Man kann nach Formel (3) die molekulare Leitfähigkeit in jedem speziellen Falle berechnen. Die genannte Formel enthält die Menge (P) des gelösten Elektrolyten. Wir konnten die Menge nicht durch die Analyse, sondern nur durch Wägen der Elektrolyte bestimmen. Da die untersuchten Substanzen hygroskopisch und auch ein wenig unrein sind, so kann diese Bestimmung nicht sehr genau sein. Mithin geben die am wenigsten hygroskopischen Salze die brauchbarsten Resultate, und auf diese stützen sich auch die folgenden Betrachtungen.

[**39**] In einer früheren Arbeit*) hat *Lenz* die folgende Ansicht ausgesprochen: »Die Leitfähigkeit der Haloidverbindungen ist den Äquivalentgewichten der positiven Ionen (Kationen) oder einfachen Multiplen derselben proportional«. Selbst wenn man annähme, daß das Kation von NH_4Cl: NH_4OH+H sei und das von KCl: $KOH+H$ usw. — eine Ansicht, welche übrigens den fundamentalen Untersuchungen von *Hittorf* über die Wanderung der Ionen widerspricht,**) — so wäre doch klar, daß dieser Satz unhaltbar ist. In Anbetracht des Unterschiedes, der z. B. zwischen den Verdünnungsexponenten von $ZnCl_2$ und NH_4Cl besteht, wächst die molekulare Leitfähigkeit des ersteren Körpers um 19,5 %, die des zweiten dagegen nur um 9,3 %, wenn man ihre Lösungen im Verhältnis von 1:348, resp. 1:664 verdünnt. Mithin muß der genannte Satz, selbst wenn er für eine bestimmte Konzentration richtig wäre, für irgend eine andere Konzentration falsch sein. Der Wert für das Zinkchlorid, der sich z. B. bei mittlerer Verdünnung von dem für das Ammoniumchlorid gültigen um 5,5 % unterscheidet, muß bei sehr großer Verdünnung um mehr als 15 % von diesem verschieden sein.

Die Leitfähigkeit der Acetate. Wenn man die mole-

*) *Lenz*, Pogg. Ann. Bd. 160. S. 434 (1877).

**) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 89 S. 177; Bd. 98. S. 1; Bd. 103. S. 1; Bd. 106 S. 337 u. 513 (1853—59).

kulare Leitfähigkeit von Kupferacetat berechnet, so findet man, daß der Wert für die größte der von uns untersuchten Konzentrationen sich auf ungefähr $320 \cdot 10^{-8}$ beläuft, wenn die Normalität von $\frac{1}{2}$ $Cu(CH_3COO)_2 = \frac{1}{27,6}$ ist. Für größere Konzentrationen muß diese Zahl viel kleiner sein. Benutzt man Tab. 12 der erwähnten Arbeit von *Kohlrausch* (S. 183) zur Berechnung der molekularen Leitfähigkeit von $\frac{1}{2}$ $Cu(CH_3COO)_2$, so findet man, daß der Wert nach den dort aufgestellten Ansichten $520 \cdot 10^{-8}$ sein müßte. Das Zinkacetat scheint sich ähnlich zu verhalten. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß die Acetate der Magnesiumgruppe dieselbe Anomalie zeigen wie ihre Sulfate, deren molekulare Leitfähigkeit bedeutend kleiner ist, als sich durch Berechnung aus den für die andern Sulfate geltenden Werten ergibt (siehe die erwähnte Arbeit von *Kohlrausch*). Eine genaue Prüfung der Zahlen von *Kohlrausch* beweist, daß die Chloride dieser Gruppe ebenfalls eine schwache Tendenz nach derselben Richtung zeigen.

[**40**] Die molekulare Leitfähigkeit von Cl ergibt sich zu $50 \cdot 10^{-7}$, wenn man sie nach den Zahlen für KCl berechnet; nach den Werten für NaCl berechnet sie sich zu $51 \cdot 10^{-7}$. Die Chloride des Cu und Mg ergeben ein wenig kleinere Werte, nämlich $48 \cdot 10^{-7}$ und $49 \cdot 10^{-7}$ (*Kohlrausch* l. c.).

Verdünnt man jedoch die Lösung des Kupferacetats, so wächst die molekulare Leitfähigkeit sehr schnell. Sie beläuft sich z. B. für die Normalitäten $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1254}$ und $\frac{1}{6580}$ auf $512 \cdot 10^{-8}$, $671 \cdot 10^{-8}$ und $740 \cdot 10^{-8}$ und übersteigt beträchtlich den berechneten Wert $520 \cdot 10^{-8}$. Die Tendenz zu wachsen ist sehr auffällig, da der Verdünnungsexponent selbst bei den größten Verdünnungen nicht größer als 1,92 wird.

Analog verhalten sich die Lösungen von Kupfer und Zinksulfat. Ihre nach der schon erwähnten Tab. 12 (von *Kohlrausch*) berechnete molekulare Leitfähigkeit beträgt ungefähr $340 \cdot 10^{-8}$, anstatt des normalen Wertes $690 \cdot 10^{-8}$; ich fand für die größte untersuchte Konzentration $\frac{1}{32,6}$ ($\frac{1}{2}$ $CuSO_4$) *)

*) Abkürzung für: Die Konzentration in Molekelzahlen betrug $\frac{1}{32,6}$. Solche Abkürzungen sind im folgenden oft angewendet worden.

den Wert $572 \cdot 10^{-8}$ und für $\frac{1}{51,3} \cdot (\frac{1}{2} ZnSO_4)$ den Wert $611 \cdot 10^{-8}$, mithin größer als $340 \cdot 10^{-8}$, aber kleiner als der normale Wert $690 \cdot 10^{-8}$. Jedoch überstieg die molekulare Leitfähigkeit auch diese letzte Zahl. Sie belief sich auf $937 \cdot 10^{-8}$ für $\frac{1}{4340}$ $(\frac{1}{2} CuSO_4)$ und auf $1059 \cdot 10^{-8}$ für $\frac{1}{12\,280}$ $(\frac{1}{2} ZnSO_4)$. Die Erfahrung zeigt, daß die andern Salze mit kleiner Leitfähigkeit auch analoge Eigenschaften haben. So beträgt z. B. die molekulare Leitfähigkeit von $\frac{1}{2} CaCl_2$ nach den Zahlen von *Kohlrausch* $750 \cdot 10^{-8}$, und ich habe sie für $\frac{1}{24,3}$ $(\frac{1}{2} CaCl_2)$ gleich $870 \cdot 10^{-8}$ gefunden und für $\frac{1}{20\,000}$ $(\frac{1}{2} CaCl_2)$ gleich $1075 \cdot 10^{-8}$. Alle Salze, die eine kleine molekulare Leitfähigkeit besitzen, haben einen kleinen Verdünnungsexponenten, dagegen haben die Salze der Alkalimetalle, die nach *Kohlrausch* die größte molekulare Leitfähigkeit haben, einen Verdünnungsexponenten, der beinahe gleich 2 ist. So ändert sich die molekulare Leitfähigkeit des Chlornatriums — die nach *Kohlrausch* gleich $800 \cdot 10^{-8}$ sein soll — nur zwischen folgenden Werten: für $\frac{1}{54,7}$ (NaCl) ist sie gleich $955 \cdot 10^{-8}$, und für $\frac{1}{23\,100}$ (NaCl) steigt sie auf $1046 \cdot 10^{-8}$.

[**41**] Ein kleiner Verdünnungsexponent hat ein schnelles Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung zur Folge, während der Exponent 2 anzeigt, daß die molekulare Leitfähigkeit konstant ist. Aus den angegebenen Tatsachen können wir folgende Gesetze ableiten.

1. Die von *Kohlrausch* angegebenen Zahlen, — die für mittlere Verdünnungen gelten, — sind für sehr verdünnte Salzlösungen zu klein.

2. Man darf auf die Anomalien, die bei der Magnesiumgruppe (bei Zink und Kupfer) in bezug auf die molekulare Leitfähigkeit auftreten, nicht allzuviel Gewicht legen; denn dieselben verschwinden bei großen Verdünnungen.

3. Es scheint, daß die Salzlösungen eine ausgesprochene

Neigung haben, bei großen Verdünnungen*) die gleiche molekulare Leitfähigkeit anzunehmen. Der gemeinsame Grenzwert dieser Größe ist bei den für die hier beschriebenen Versuche benutzten Verdünnungen nicht erreicht worden.

Man kann die Sätze 1 und 3 auch auf Säuren und Basen ausdehnen. Berechnet man aus den von *Lenz* in seiner erwähnten Arbeit gegebenen Zahlen die molekulare Leitfähigkeit der von uns untersuchten Lösungen, deren Verdünnungsexponent 2 nicht übersteigt, so findet man folgende Werte: für $\frac{1}{317}$ (HCl) ist die Leitfähigkeit $3425 \cdot 10^{-8}$, für $\frac{1}{148}$ (HNO_3) ist sie $3556 \cdot 10^{-8}$, und für $\frac{1}{101,2}$ ($\frac{1}{2}$ H_2SO_4) ist sie $2888 \cdot 10^{-8}$. Dieselben Zahlen sind von *Kohlrausch***) berechnet worden, der die Werte $3230 \cdot 10^{-8}$, resp. $3360 \cdot 10^{-8}$, resp. $2030 \cdot 10^{-8}$ gefunden hat. Mithin sind die angegebenen Sätze für die Säuren erfüllt.

Die molekulare Leitfähigkeit einer Ätznatronlösung, die durch Auflösen von metallischem Natrium in Wasser hergestellt war, wurde für $\frac{1}{30,5}$(NaOH) zu $1862 \cdot 10^{-8}$ gefunden. [42] Die analoge, für KOH geltende Zahl muß nach *Lenz* (l. c) $1954 \cdot 10^{-8}$ sein. Die von *Kohlrausch* berechneten Werte sind für NaOH $1780 \cdot 10^{-8}$, für KOH $1980 \cdot 10^{-8}$. Die Basen folgen also ebenfalls dem Gesetz 3.

§ 14. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Zahlreiche Autoren***) haben die Vermutung ausgesprochen, daß sich für äußerst verdünnte wässerige Lösungen — wenigstens für die der Salze — der Temperaturkoeffizient einem gemeinsamen Grenzwert nähere. Man ist aus rein theoretischen Gründen geneigt gewesen, diesen Wert mit dem des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des destillierten Wassers

*) Der angegebene Satz steht in vollständiger Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Lenz*, Pogg. Ann. Bd. 160, S. 432 (1877), (wo ein Spezialfall angegeben ist). Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. d. St. Petersbourg, 7. Ser. Bd. 26 Nr. 3, Tab. 39 S. 30 und 31 (1878).

**) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 159 S. 267 (1876).

***) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. VI, S. 192 (1879); *Stephan*, Wied. Ann. Bd. 17, S. 73 (1882).

zu identifizieren. Dieser Koeffizient ist nach *O. E. Meyer* *) 0,0262, nach *Grotrian* **) 0,027. Im allgemeinen kann man wegen der Löslichkeit des Glases des Widerstandsgefäßes bei hohen Temperaturen ***) die Temperaturkoeffizienten äußerst verdünnter Lösungen nicht bestimmen; die meisten sind aber bei einem Widerstand von ungefähr 500—1500 Ohm gemessen worden, so daß die Löslichkeit des Glases keinen merklichen Einfluß ausübt. Zum Vergleich habe ich einige Zahlen aus der erwähnten Arbeit von *Kohlrausch* abgedruckt. Diese gelten natürlich für viel konzentriertere Lösungen, als ich sie benutzt habe; es sind die verdünntesten Lösungen, die *Kohlrausch* erwähnt. Sie sind mit K bezeichnet.

Tabelle C.

Präparat und Temperaturkoeff.	Leitfähigkeit	Temperatur	Präparat und Temperaturkoeff.	Leitfähigkeit	Temperatur
HNO_3			$NaNH_4HPO_4$		
0,0215	25,9	16,4—26,2	0,0240	5,65	15,4—26,1
0,0195	2,63	16,2—24,8	Na_3PO_4		
0,0183	0,28	16,8—25,0	0,0266	8,3	7,1—27,2
HCl			Na_2CO_3 (0,0244 K.)		
0,0155	11,7	16,8—26,7	0,0277	3,46	16,4—28,1
0,0189	2,03	15,1—27,9	K_2CO_3 (0,0227 K.)		
0,0172	0,231	15,2—24,5	0,0246	6,47	15,7—24,9
H_2SO_4		[43]	Na_2SO_4 (0,023 K.)		
0,0214	30,0	16,9—29,2	0,0255	28,6	16,9—27,4
0,0168	4,9	18,1—27,3	0,0263	2,09	6,4—24,8
HPO_3.			Natrumsilikate		
0,0157	5,92	11,2—26,2	0,0260	14,66	16,3—26,7
0,0192	0,93	13,2—25,5	0,0232	0,49	16,5—26,3
0,0199	0,23	10,1—24,2	$ZnSO_4$ (0,0226 K.)		
KOH (0,0188 K.)			0,0230	12,9	15,3—28,6
0,0186	24,8	15,3—26,9	0,025	0,52	15,9—25,3
$KHSO_4$ (0,0087 K.)			$CuSO_4$ (0,0216 K.)		
0,0160	7,28	16,6—25,2	0,0251	19,04	16,4—29,7
NaH_2PO_4			0,0243	0,65	14,7—30,4
0,0253	17,6	16,8—24,4	$Cu(CH_3COO)_2$		
0,0274	0,461	16,5—24,9	0,0213	12,6	15,9—30,9
KH_2PO_4 (0,0221 K.)			0,0255	0,59	16,3—26,7
$KHCO_3$ (0,0206 K.)			$Zn(NO_3)_2$		
0,0231	4,28	16,4—24,8	0,0243	5,8	15,7—25,3

*) Nach einem Zitat von *C. Stephan* l. c., S. 794 (1879).
**) *Grotrian*, Wied. Ann. Bd. 8. S. 530 (1879).
***) Nach *Exner* u. *Goldschmied*, Wied. Ann. Bd. 4, S. 417 (1878). Bd. 6. S. 73 (1879).

Präparat und Temperaturkoeff.	Leitfähigkeit	Temperatur	Präparat und Temperaturkoeff.	Leitfähigkeit	Temperatur
$Ca(NO_3)_2$ (0,0219 K.)			KSCN		[44]
0,0236	20,2	15,4—27,2	0,0215	9,98	14,8—27,0
$CuCl_2$			$NaCH_3COO$(0,0253K)		
0,0243	41,6	16,8—34,5	0,0251	22,8	16,3—27,2
0,0242	0,78	17,1—30,3	0,0246	0,49	16,7—23,8
$ZnCl_2$			$AgNO_3$ (0,0218 K.)		
0,0245	10,16	17,3—26,2	0,0227	22,8	16,3—30,2
$MgCl_2$ (0,0226 K.)			KNO_3 (0,0209 K)		
0,0259	18,07	17,2—27,4	0,0222	0,79	15,9—28,0
$CaCl_2$ (0,0218 K.)			$KClO_3$ (0,0212 K)		
0,0239	7,49	15,2—27,0	0,0221	6,38	15,6—27,3
0,0256	0,26	15,5—26,5	KJ (0,0203 K)		
KCN (0,0208 K.)			0,0218	30,36	15,5—26,0
0,0219	1,03	16,2—27,8	0,0210	0,319	16,1—27,0

Nach Tab. C unterscheiden sich die Temperaturkoeffizienten sehr verdünnter Lösungen nur sehr wenig von den von *Kohlrausch* für bedeutend konzentriertere Lösungen gefundenen Werten. Der Temperaturkoeffizient ändert sich also nur sehr wenig mit der Verdünnung, wenn diese eine gewisse Grenze überschritten hat. Im allgemeinen wächst der Temperaturkoeffizient mit der Verdünnung*). Dies gilt in höherem Maße für die sauren Salze, für die Salze mehrsäuriger Basen oder mehrbasischer Säuren, als für die Salze einer einsäurigen Base und einer einbasischen Säure. Da nun die Lösungen dieser letzteren von allen Salzen im eigentlichen Sinne die besten Leiter der Elektrizität sind, so kann man daraus die Folgerung ziehen, die *Kohlrausch* in folgender Form ausdrückt: »Die Unterschiede des Leitvermögens verschiedener Stoffe vermindern sich im allgemeinen bei höherer Temperatur« **). Dieser Satz ist vollkommen analog dem Satz 3 des vorhergehenden Paragraphen. Die Stoffe können in bezug auf den Temperaturkoeffizienten im wesentlichen in dieselben Gruppen geteilt werden wie in bezug auf den Verdünnungsexponenten, obgleich die Verschiedenheiten der Temperaturkoeffizienten

*) Diese Beziehung bestätigt sich auch bei größeren Konzentrationen: »Mit steigendem Salzgehalt nehmen anfangs die Temperaturkoeffizienten aller Salze einbasischer Säuren ab«. *Kohlrausch* l. c. S. 194.

**) Siehe *Kohlrausch* l. c., S. 196.

weniger ausgeprägt sind. Man kann also folgende Sätze aussprechen:

[45] 1. Die Stoffe mit den größten Verdünnungsexponenten haben im allgemeinen die kleinsten Temperaturkoeffizienten und umgekehrt. Die Kleinheit des Verdünnungsexponenten bedeutet, daß die molekulare Leitfähigkeit der Lösung beträchtlich mit der Verdünnung wächst; die Größe des Temperaturkoeffizienten bedeutet, daß die molekulare Leitfähigkeit beim Erhitzen stark zunimmt. Daraus folgt der einfache Satz:

2. Verdünnung und Erhitzung beeinflussen die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte in gleichem Sinne.

Das Kaliumbisulfat hat bei starker Verdünnung keinen so auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten wie bei größeren Konzentrationen; er ist etwas größer als der der Schwefelsäure. Von den sauren Salzen steht das $KHSO_4$ den Säuren am nächsten, während die andern sich fast wie Neutralsalze verhalten.

Über die Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur selbst habe ich nur wenige Versuche angestellt. Im allgemeinen scheint es nicht möglich zu sein, wichtige Schlüsse daraus zu ziehen. Zuweilen wächst der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur, zuweilen nimmt er ab. Verdünnte Lösungen von Schwefelsäure scheinen in dieser Beziehung sehr auffällige Eigenschaften zu haben, was die Untersuchungen von *Exner* und *Goldschmied* (l. c.) bestätigen.

Die am Anfang dieses Paragraphen erwähnte Vermutung scheint also durch diese Untersuchungen nicht bestätigt zu werden. Im allgemeinen ähneln die Temperaturkoeffizienten für sehr große Verdünnungen denen für mittlere. Mithin unterscheiden sich die Koeffizienten der verschiedenen Salze deutlich voneinander. Übrigens ist der Mittelwert dieses Koeffizienten wohl etwas kleiner als der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung. Dies scheint allgemein der Fall zu sein, jedenfalls gilt es für alkoholische Lösungen. So steigt der Mittelwert des Koeffizienten bei sechs von mir untersuchten Salzen*) nur bis 0,019, während der Koeffizient der inneren Reibung bei Alkohol nach den Angaben von *Wijkander***) gleich 0,021 ist (siehe § 20).

*) Öfersigt af Kgl. Vetensk. Akademiens Förhandlingar (1883).

**) *Wijkander*, Lunds Physiogr. Sällsk. Jubelskrift (1887). Beiblätter Bd. 3. S. 8.

[46] Kapitel III.

Theorie.

§ 15. Die Leitfähigkeit als eine Funktion des Salzgehaltes der verdünnten Lösungen betrachtet.

Die meisten Autoren nehmen an, daß die Leitfähigkeit bei großen Verdünnungen dem Salzgehalte proportional ist, so z. B. setzt *Kohlrausch**) die Leitfähigkeit $k = (u + v)\, m$, wo $(u + v)$ die molekulare Leitfähigkeit und m die Anzahl der Molekeln des in einem Liter der Lösung enthaltenen Stoffes bezeichnet, — das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2 g gesetzt. Dennoch scheint er diesen Satz mit einer gewissen Zurückhaltung aufzustellen; denn an einer andern Stelle**) sagt er: die Molekelzahl kann nach allen Erfahrungen proportional der Leitfähigkeit einer verdünnten Lösung gesetzt werden — vorausgesetzt, daß die äußerste Verdünnung davon ausgenommen ist. Es ist jedoch nicht schwer zu beweisen, daß eine solche Proportionalität mit Notwendigkeit aus den in seiner oben genannten Abhandlung dargelegten Grundsätzen folgt, und zwar gerade für äußerst verdünnte Lösungen. *Kohlrausch* sagt (S. 167): »Da das lösende Wasser nur als Mittel dient, indem die elektrischen Verschiebungen stattfinden, so werden wir unbedenklich mit *Wiedemann*, *Beetz*, *Quincke* sagen können, daß der elektrische Widerstand einer Lösung sich aus den Bewegungswiderständen zusammensetzt, die die Bestandteile des Elektrolyten an den Wasserteilchen, aneinander und vielleicht an unzersetzten Molekeln des Elektrolyten finden. Anders aber gestaltet sich die Betrachtung, wenn man sich auf verdünnte Lösungen beschränkt. [47] Je mehr die Anzahl der Wasserteilchen die der Elektrolytteilchen überwiegt, desto mehr wird wesentlich nur die molekulare Reibung der Ionen an den Wasserteilchen, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen.«

Betrachten wir einerseits eine zylindrische Flüssigkeitssäule von 1 m Höhe, in der ein Dezigramm Salz gelöst und ein Liter Flüssigkeit vorhanden ist, andererseits eine Flüssigkeitssäule von derselben Höhe und demselben Gehalt an Salz, aber zwei Liter enthaltend, so werden folgende Erscheinungen

*) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6. S. 170 (1879).
**) *Kohlrausch*, Göttinger Nachrichten (1877). S. 184.

eintreten: Wenn ein elektrischer Strom gleicher Intensität beide Säulen durchläuft, so begegnet er in jeder der beiden, derselben Anzahl Salzmolekeln, die sich teilen, worauf die Wanderung der Ionen beginnt. Mithin sind in beiden Fällen die letzteren von gleicher Anzahl und gleicher Natur, und der Widerstand der Flüssigkeit besteht nach dem oben angegebenen Grundsatz nur in der Reibung dieser Ionen an dem lösenden Wasser; also müssen die beiden Säulen dem Durchgange des Stromes denselben Widerstand entgegensetzen. Wenn man nun neben die erste Säule eine zweite, ähnliche setzt, oder wenn man die betreffende Säule durch eine andere ersetzt, die einen Meter hoch ist und 2 Dezigramm Salz in 2 Litern Lösung enthält, so wird die neue Anordnung eine zweimal größere Leitfähigkeit als die erste Säule haben. Daraus folgt, daß eine Flüssigkeitssäule von der Höhe eines Meters, die zwei Dezigramm eines Salzes in zwei Litern der Lösung enthält, eine zweimal so große Leitfähigkeit besitzt wie eine Säule von gleichen Dimensionen, aber nur einen halb so großen Salzgehalt. Man sieht leicht, daß der erwähnte Satz in folgender Form verallgemeinert werden kann:

1. Die Leitfähigkeit einer Salzlösung**) ist proportional der Menge an gelöstem Salz, d. h. gleich der Zahl der darin enthaltenen elektrolytischen Molekeln, wenn die andern Einflüsse als unveränderlich angenommen werden.

Wenden wir nun folgenden Satz von *Hittorf**) an: »Wir müssen annehmen, daß, wenn die gelösten Salze**) chemisch indifferent gegeneinander sind, der Strom sich zwischen ihnen nach dem Verhältnis der Leitfähigkeiten verzweigt«, so kann man den folgenden Satz in derselben Weise und unter denselben Voraussetzungen wie den vorhergehenden beweisen:

[48] 2. Sind zwei oder mehrere Salze in demselben nicht leitenden Lösungsmittel gelöst, so ist die Leitfähigkeit der Lösung gleich der Summe der Leitfähigkeiten, die die Lösung besitzen würde, wenn einmal nur das eine Salz, das anderemal das andere Salz allein gelöst wäre usw.

Des weiteren folgt:

3. Die Leitfähigkeit einer verdünnten Salzlösung**) ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Lösung, wenn das Lösungs-

*) *Hittorf*. Pogg. Ann. Bd. 103. S. 46 (1856). Galvanismus von *Wiedemann*. 2. Aufl. Bd. 1. S. 611 (1874).

**) Mit der Bezeichnung »Salz« ist jeder Elektrolyt gemeint.

mittel als Nichtleiter betrachtet wird, plus der eigenen Leitfähigkeit des Lösungsmittels. Dieser Satz ist für die Berechnung von Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen sehr wichtig und führt zu obiger Formel (4) (siehe § 9).

Diese Folgerungen sind aus Anschauungen abgeleitet, die in vollkommener Übereinstimmung mit allen bekannten Tatsachen stehen; sie haben deshalb denselben Grad von Gewißheit, wie diese allgemein als richtig anerkannten Anschauungen.

§ 16. Chemische Einwirkung.

Die Sätze 1., 2. und 3. sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Ionen (nach Zahl und Natur) von der Menge des Lösungsmittels unabhängig sind, und daß die chemische Einwirkung des einen gelösten Salzes auf das andere gleich Null sei. Die Erfahrung lehrt, daß Satz 2. für ein Gemisch aus Base und Säure nicht gilt, ebenso ist es klar, daß der Satz 1. nicht zutrifft, wenn, wie z. B. beim KCy das Salz sich beim Hinzufügen von Wasser zersetzt, so daß Säure und Base gebildet werden. In der Tat muß die Leitfähigkeit größer werden, als die Rechnung angibt, wenn Säure oder Base stark sind (siehe § 19). Aus diesem Grunde ist man berechtigt, die obenstehenden Sätze 1. und 2. umzustellen, und man erhält folgende Sätze:

4. Wenn bei der Verdünnung irgend einer Lösung die Leitfähigkeit sich nicht proportional der Menge des Elektrolyten ändert, so muß durch den Zusatz des Lösungsmittels eine chemische Veränderung in der Lösung stattgefunden haben[6].

[49] 5. Sind zwei Stoffe gleichzeitig in Wasser gelöst, und ist Satz 2. nicht anwendbar, so muß ein chemischer Vorgang zwischen beiden stattgefunden haben.

Diese beiden Sätze könnten vielleicht bei der chemischen Untersuchung verdünnter Lösungen, die für thermochemische Untersuchungen nicht geeignet sind, Anwendung finden.

§ 17. Eigentümlichkeiten der Hydrate.

Ich will jetzt die abgeleiteten Sätze auf Tabelle B anwenden und mit den dort erwähnten Hydraten beginnen. Alle Hydrate haben bei genügend großer Konzentration einen Verdünnungsexponenten, der kleiner als 2 ist (Tab. B und B′), der jedoch diesen Wert bald beträchtlich übersteigt. Wir werden später die für die Lösungen aller untersuchten Elektrolyte

charakteristische Eigenschaft, daß dieser Wert zuerst kleiner als 2 ist, besprechen; das reine Wasser kann nicht bewirken, daß der Verdünnungsexponent größer als 2 wird, denn man kann nicht annehmen, daß das Wasser Hydrate ebenso wie Salze zersetzt. Eine einfache Addition von Wasser an die Molekeln der Hydrate müßte andererseits hauptsächlich bei weniger starken Verdünnungen stattfinden, und man muß vermuten, daß es in diesem Falle in demselben Sinne wirken würde wie bei größeren Verdünnungen. Die Veränderung der Natur des fraglichen Exponenten kann also auf Grund einer solchen Vermutung allein nicht erklärt werden; dennoch soll nicht geleugnet werden, daß dieser Umstand dazu beitragen kann, die erwähnte Erscheinung hervorzurufen.

Eine Erklärung hierfür muß man darin suchen, daß das zu den Versuchen benutzte destillierte Wasser Verunreinigungen enthält, die die Hydrate chemisch verändern können. Da die Basen am stärksten durch Verdünnungen angegriffen werden, d. h. ihr Exponent die Zahl 2 am meisten übersteigt, so liegt die Vermutung nahe, daß etwas Kohlensäure, die zufällig im Wasser enthalten ist, die Hauptursache der Erscheinung sein könnte. Das sich unter diesen Umständen bildende Carbonat ist ein viel schlechterer Leiter als das umgewandelte Hydrat. Eine ähnliche Bemerkung macht *Lenz* in seiner Abhandlung: »Über die Leitfähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen« (S. 18 u. 21). [**50**] Um diesen störenden Umstand zu vermeiden, habe ich sorgfältig ausgekochtes Wasser angewandt und dann eine Reihe von Versuchen mit Natronlauge gemacht, die durch Lösen von metallischem Na in Wasser hergestellt war. Diese Versuche ergaben jedoch genau die gleichen Resultate, wie die mit nicht ausgekochtem Wasser; mithin ist also die Anwesenheit der Kohlensäure im Wasser nicht die gesuchte Ursache. Ferner könnte auch das Glas des Widerstandsgefäßes vielleicht durch die Hydrate gelöst werden, besonders durch die Basen, und dadurch die Leitfähigkeit herabsetzen, was mit den Versuchen von *Exner* und *Goldschmied* übereinstimmt*). Man muß jedoch bedenken, daß eine Versuchsreihe in wenigen Stunden beendet ist. Wenn man also eine Lösung von Natronlauge genügend lange Zeit in einem Gefäß stehen läßt und sich trotzdem zeigt, daß der Widerstand nicht merklich wächst, so würde

*) *Exner* und *Goldschmied*, Wied. Ann. Bd. 4. S. 417 (1878) und Bd. 6. S. 73 (1879).

dies beweisen, daß die Größe des Verdünnungsexponenten nicht von der Löslichkeit des Glases abhängt. Ein solcher Nachweis ist geführt worden. Eine Lösung von Natronlauge, die einen Widerstand von 41850 Ohm bei 12,3° hatte, wurde $4^1/_2$ Stunden in dem Widerstandsgefäß aufgehoben, und nach dieser Zeit hatte sie einen Widerstand von 42300 Ohm bei 11,9°. Reduziert man diesen Widerstand auf die Temperatur 12,3°, so findet man den Wert 41880 Ohm (der Temperaturkoeffizient ist bei 18° gleich 0,022). Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen ist so klein, daß sie vollkommen in die Versuchsfehler fällt; mithin ist wahrscheinlich der wahre Grund für die Eigentümlichkeiten der Hydrate auch hiermit noch nicht gefunden.

Nun bleibt nur noch ein einziger Grund für diese Erscheinung übrig, daß nämlich die im destillierten Wasser gelösten Salze die untersuchten Hydrate chemisch angreifen. Nach § 8 sind die Salze, die man als in diesem Wasser gelöst annehmen kann, hauptsächlich das Carbonat und das Nitrat, und in geringerem Grade das Chlorid des Ammoniums. Fügt man eine Base, wie z. B. die untersuchten [$KOH, NaOH, Ba(OH_2), Ca(OH_2)$] zu Wasser hinzu, so muß diese die Kohlensäure und Salpetersäure an sich reißen, und NH_3 wird frei. Das Ammoniak ist im Verhältnis zu den erwähnten starken Basen ein sehr schlechter Leiter, und die Salze, die entstehen, leiten die Elektrizität nicht besser als die Salze des Ammoniums, die vor der Mischung vorhanden waren. [**51**] Daraus folgt, daß die Leitfähigkeit einer starken Base erniedrigt wird, wenn man destilliertes Wasser hinzufügt, d. h. der Verdünnungsexponent der starken Basen ist größer als 2. Fügt man dagegen eine starke Säure, z. B. eine der vier untersuchten Säuren hinzu, so bildet sich ein Salz dieser Säure, und Ammoniumcarbonat und Kohlensäure werden frei. Die Kohlensäure zeigt der Elektrizität gegenüber dieselben Eigenschaften wie das Ammoniak, jedoch in etwas ausgeprägterem Maße. Das neue Salz leitet allerdings etwas besser als das zerstörte Salz, aber das kann den Verlust an Leitfähigkeit bei weitem nicht ausgleichen, der durch die Vereinigung der starken Säure mit dem Ammoniak veranlaßt wird. Man sieht also, daß die Folgen für die Säure dieselben sind, wie für die Basen, d. h. daß der Verdünnungsexponent bei genügend großen Verdünnungen den Wert 2 übersteigt. Ebenso sieht man leicht ein, daß die Basen stärker angegriffen werden müssen, da alle Ammoniumsalze auf die Base

einwirken, während die Säuren nur durch das Ammoniumcarbonat beeinflußt werden. Die untersuchte Erscheinung kann sich nur bei genügend großer Verdünnung zeigen, weil sonst die durch die Verdünnung hinzukommende Salzmenge im Vergleich zu der Hydratmenge so klein ist, daß die Wirkung derselben durch die andern Erscheinungen verdeckt wird[7]).

§ 18. Eigenschaften der Salze.

Mit Ausnahme einiger Salze, die unten behandelt werden sollen (siehe § 19), haben alle einen Verdünnungsexponenten, der kleiner als 2 ist, oder jedenfalls diese Zahl bei großen Verdünnungen wahrscheinlich infolge von Versuchsfehlern sehr wenig überschreitet. Ist das Salz neutral, so kann seine Leitfähigkeit nicht durch eine doppelte Umsetzung verändert werden, die zwischen dem gelösten Salze und den Salzen des zur Verdünnung benutzten, destillierten Wassers stattfinden könnte; denn ein Salz, dessen Ionen A und B seien, hat eine molekulare Leitfähigkeit von $a + b$, wo a und b für die Ionen A und B charakteristische Konstanten sind. Wenn also eine doppelte Umsetzung nach dem Schema $AB + CD = AD + CB$ stattfinden würde, so würde die molekulare Leitfähigkeit der Salze der linken Seite gleich $(a + b) + (c + d)$ (nach Satz 2.) und gleich der Leitfähigkeit $(a + d) + (c + b)$ der entstehenden Salze sein, die durch das rechte Glied dargestellt sind. [52] Da die Anzahl Äquivalente vor und nach der Umsetzung die gleiche ist, so kann die Leitfähigkeit durch diesen Vorgang*) sich nicht ändern. Man muß also annehmen, daß die Salze durch das Lösungsmittel — das Wasser — selbst, unabhängig von den im Wasser gelösten Salzen, angegriffen werden, und daß der Einfluß des Wassers dadurch charakterisiert ist, daß der Verdünnungsexponent kleiner ist als 2. Ich werde später zeigen, worin dieser Einfluß besteht (s. § 21). Der Inhalt der beiden letzten Paragraphen kann in den folgenden Satz zusammengefaßt werden:

6. Verdünnte Lösungen haben einen Verdünnungsexponenten > 2, wenn sie gelöste Hydrate enthalten, und < 2, wenn sie gelöste Salze enthalten.

---

*) Die Untersuchungen von *Kohlrausch* beweisen jedoch, daß dieser Satz nicht ganz richtig ist; jedenfalls besitzt er einen großen Grad von Wahrscheinlichkeit, wenn man ihn nur auf äußerst verdünnte Lösungen anwendet (siehe oben § 13).

§ 19. Abweichendes Verhalten einiger Salze.

Einige Salze haben bei großer Verdünnung einen die Zahl 2 weit übersteigenden Verdünnungsexponenten, sie verhalten sich also wie Hydrate. Dieses sind die sauren Salze $KHSO_4$ und NaH_2PO_4 und in geringerem Maße die Salze $KHCO_3$ und $NaNH_4HPO_4$ und ferner die sogenannten Neutralsalze Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4, KCN und KSCN. Diese Erscheinungen sind leicht zu erklären.

Nach *Berthelot* *) zerfällt das Salz $KHSO_4$ bei großen Verdünnungen fast vollkommen in K_2SO_4 und H_2SO_4. Daher muß der Verdünnungsexponent von $KHSO_4$ zwischen den Exponenten der Salze und der Säuren liegen. Bei großen Verdünnungen nähert sich der Exponent der letzteren dem Werte 2, und der Exponent der ersteren ist viel größer als 2. Daher ist der Verdünnungsexponent des Salzes $KHSO_4$ auch bedeutend größer als 2, wenn die Verdünnung genügend groß ist.

Das Salz NaH_2PO_4 verhält sich offenbar ebenso. Sein Verdünnungsexponent zeigt eine vollkommene Analogie mit dem von $KHSO_4$; es bildet sich Na_2HPO_4 und H_3PO_4, und aus diesem nebst etwas unzersetztem NaH_2PO_4 besteht die verdünnte Lösung.

[**53**] $KHCO_3$ zeigt bei weitem nicht so ausgesprochen hydratische Eigenschaften. Es verhält sich in bezug auf den Verdünnungsexponenten beinahe so wie neutrale Salze. Es weicht jedoch bei sehr großen Verdünnungen ein wenig von diesen ab. Um dieses Verhalten zu erklären, erinnern wir an folgende Stelle aus *Berthelot* **). »Aus diesem Resultate ersieht man, daß die neutralen Carbonate des K und Na und besonders die Bikarbonate dieser Basen sich dem Wasser gegenüber wie ziemlich stabile Salze verhalten. Jedoch deuten gewisse Anzeichen darauf hin, daß ihre Lösungen, besonders die der neutralen Carbonate, eine merkliche Menge freien Alkalis enthalten«.

Man sollte erwarten, daß die neutralen Karbonate noch viel ausgesprochenere hydratische Eigenschaften haben, da sie eine größere Menge freien Alkalis enthalten, als die Bikarbonate. Diese Folgerung steht auch in voller Überein-

---

*) *Berthelot*, Essai de mécanique chimique. Bd. 2. S. 318 ff. (1879).

**) *Berthelot* l. c. S. 231.

stimmung mit den Zahlen der Tabelle B*) für die genannten Karbonate.

Na_3PO_4 zeigt dieselben Eigenschaften wie die neutralen Karbonate. Man weiß auch schon seit langem, daß dieses Salz in wässeriger Lösung in freie Natronlauge und ungesättigte Phosphate**) zerfällt.

$NaNH_4HPO_4$. Dieses Salz verhält sich beinahe wie $KHCO_3$; es ist sogar dem neutralen Salze noch ähnlicher. Dem Wasser gegenüber ist es also ziemlich stabil, was mit der von den Chemikern allgemein angenommenen Ansicht sehr gut übereinstimmt. Bei sehr großen Verdünnungen scheint es jedoch ein wenig zu zerfallen.

KCN und KSCN: HCN ist eine der schwächsten Säuren, und ihre Salze zerfallen schon bei mittlerer Verdünnung. Deshalb ist eine verdünnte Lösung von KCN als eine Mischung von KOH und HCN zu betrachten, die eine kleine Menge unzersetztes KCN enthält. HCN ist ein außerordentlich schlechter***) Leiter und kann die Salze des Lösungsmittels nicht merklich beeinflussen. [**54**] Daraus folgt, daß die Lösung sich verhält, als ob HCN nicht darin wäre. Aus diesem Grunde zeigt KCN ausgesprochen hydratische Eigenschaften, wie aus Tab. B. deutlich ersichtlich ist. KSCN verhält sich in gewisser Beziehung analog KCN, jedoch scheint seine Zersetzung nicht so weitgehend zu sein wie die von KCN; dies ist nicht merkwürdig, da man weiß, daß die Säure HSCN viel stärker als die Säure HCN ist.

Wie aus dieser eingehenden Erörterung ersichtlich ist, bestätigen die Ausnahmefälle sogar den obigen Satz 6. Dieser Satz gibt uns auch ein Mittel an die Hand, die Zersetzung der Salze schwacher Säuren zu verfolgen und ergänzt mithin die thermischen Methoden.

---

*) Man kann aus dem Werte des Verdünnungsexponenten vollkommen sichere Folgerungen in bezug auf die vorangehende Frage ziehen, während die thermischen Erscheinungen keine unzweideutigen Resultate ergeben, denn *Berthelot* sagt an der erwähnten Stelle: »aber diese Dosis ist so schwach, daß die gelösten Carbonate entweder mit Lösungen anderer neutraler und stabiler Alkalisalze, oder untereinander gemischt werden können, ohne einen merklichen thermischen Effekt hervorzurufen.«

**) Siehe *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 408 (1858).

***) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6. S. 191 (1879) und *Hittorf*, Wied. Ann. Bd. 4 (1878).

§ 20. Natur des Widerstandes der Elektrolyte.

Infolge der in § 15 zitierten Ansicht von *Kohlrausch* neigt man vielfach zu der Annahme, daß der Widerstand, der dem elektrischen Strom beim Durchgang durch die Elektrolyte entgegengesetzt wird, in einer Reibung zwischen den die Elektrizität transportierenden Ionen und dem sie umgebenden Lösungsmittel besteht. Jedenfalls muß man annehmen, daß die Ansicht von *Wiedemann**) richtig ist, daß diese Reibung der inneren Reibung nicht vollkommen analog ist. Ich habe mir folgende Vorstellung über den Widerstand, den die Bewegung der Ionen erfährt, gemacht. Wenn ein Ion an einer Molekel des Lösungsmittels vorbeigeht, erteilt es ihr nicht nur eine Bewegung in longitudinalem Sinne, dem Sinne seiner eigenen Bewegung, sondern auch eine drehende Bewegung. [55] Die dem Ion am nächsten stehenden Molekeln veranlassen die entfernteren, sich gleichfalls zu bewegen u. s. f. Der Unterschied zwischen der elektrischen Reibung und der inneren Reibung besteht hauptsächlich in dem ungleichen Verhältnis der Bewegungsgrößen, die der Molekel des Lösungsmittels in Form von longitudinaler und rotatorischer Bewegung erteilt werden. Denn wenn eine fortlaufende Flüssigkeitssäule B (Fig. 5) sich in der Richtung, die der Pfeil angibt, fortbewegt, so wird eine Anzahl von Molekeln *a b c d*, die alle an derselben Seite von *B* sich befinden, anfangen, im selben Sinne — hier im direkten Sinne — zu rotieren, woraus eine Art Reibung zwischen der rechten Seite von *a* und der linken Seite von *b* entsteht usw., vorausgesetzt, daß sie sich im entgegengesetzten Sinne bewegen. Daraus folgt, daß eins das andere an der rotatorischen Bewe-

A
a b c
B
a b c d

Fig. 5.

*) *Wiedemann*, Galvanismus. Bd. 1. S. 633. 2. Aufl. (1874). *Wiedemann* sagt: »Die natürliche Versuchung, den galvanischen Widerstand mit einer analogen Konstanten der Lösungen, z. B. ihrer inneren Reibung zu vergleichen, d. h. der Kraft, die dazu nötig ist, um die kleinsten Teilchen der Lösung an die Seite anderer kleinster Teilchen zu transportieren, kann nur unzureichende Resultate ergeben; denn die innere Reibung der Flüssigkeiten, die in diesem Falle überwunden werden muß, ist nicht dieselbe Kraft wie die, die sich der Bewegung der Bestandteile eines Elektrolyten entgegensetzt.«

gung hindert, und daß die Bewegung hauptsächlich longitudinal wird. Betrachtet man dagegen ein Ion *A*, das im allgemeinen viel kleiner oder wenigstens nicht viel größer ist als die physikalischen Molekeln *a b c*, so wird *A* nur die direkt benachbarte Molekel *b* in Bewegung setzen, die ihrerseits die Molekeln *a* und *c* in Bewegung setzt, und zwar unabhängig von jeder andern Bewegung in dem Sinne, der durch die Pfeile angedeutet wird. In diesem Falle wird eine viel größere rotatorische Bewegung der Molekel *b* entstehen können, als in dem oben erwähnten Falle. Wenn aber eine große Anzahl von Ionen aufeinander folgt, so sieht man leicht ein, daß dieser Umstand dieselben Folgen haben wird, wie wenn ein großes Flüssigkeitsvolumen *B* in Bewegung ist, d. h. der Widerstand wird sich der inneren Reibung nähern. Diesen Fall stellen die konzentrierten Lösungen dar: Noch ein anderer Grund scheint zu demselben Schluß zu führen. Nach *Hittorf* *) (s. unten § 21) sind die Ionen der konzentrierten Lösungen sehr kompliziert und infolgedessen sehr voluminös, während die Ionen der verdünnten Lösungen verhältnismäßig einfach und klein sind.

Die Arbeit, die der Strom leistet, um den Molekeln die rotierende Bewegung zu erteilen, muß im allgemeinen um so größer sein, je größer das Trägheitsmoment der Molekeln des Lösungsmittels ist. Das Trägheitsmoment aber wächst mit der Masse und den Dimensionen der Molekeln. Da nun diese beiden Größen im allgemeinen sich im gleichen Sinne ändern, d. h. beide zu gleicher Zeit wachsen oder abnehmen, so kann man der Einfachheit wegen die Bezeichnung Trägheitsmoment durch Molekulargewicht ersetzen, was für diese Betrachtung geeigneter ist.

[**56**] Der Widerstand gegen die Bewegung des Ions *A* (Fig. 5) muß kleiner sein, als der Widerstand, der der Bewegung der Masse *B* des Lösungsmittels entgegengesetzt wird, weil die Bewegung der benachbarten Molekeln (*a*, *b* und *c*) im ersteren Falle freier ist, als im letzteren. Jedenfalls muß die Größe der inneren Reibung die »galvanische Reibung« beeinflussen, da die Bewegung der Molekel *b* durch die innere Reibung gestört wird und infolgedessen auch die Bewegung des Ions *A*.

---

*) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 547 ff. (1859).

Zusammenfassend glaube ich die folgenden Sätze aussprechen zu können:

7. Der Widerstand einer elektrolytischen Lösung ist um so größer, je größer die innere Reibung ist.

8. Der Widerstand einer elektrolytischen Lösung ist um so größer, je zusammengesetzter die Ionen sind.

9. Der Widerstand einer elektrolytischen Lösung ist um so größer, je größer das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist [7]).

Die Richtigkeit von Satz 7 kann kaum angezweifelt werden, da eine große Anzahl Versuche über den Gegenstand*) vorliegt. Der Satz 8 ist ebenfalls im wesentlichen mit den Erfahrungen in Übereinstimmung. Die große Leitfähigkeit der Säuren kann dem Umstand zugeschrieben werden, daß sie Wasserstoff als Kation haben. Ebenso wie der Wasserstoff nach den Untersuchungen von *Graham* Diaphragmen viel leichter durchdringt, als alle andern Gase, könnte er aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Lösungsmittel leichter als die andern Ionen auf Grund seines kleinen Molekularvolumens durchdringen. Aus den im folgenden Paragraphen abgeleiteten Sätzen folgt, daß die Komplexität der Ionen mit der Konzentration wächst, und daß die Leitfähigkeit z. T. aus diesem Grunde nicht proportional der Konzentration der Lösungen ansteigt. Überdies zeigen die Ionen der andren Salze [**57**] eine viel größere Komplexität als die der Alkalisalze**). Darum leiten diese Salze die Elektrizität besser als jene. Viele Tatsachen, die die Richtigkeit des Satzes 8 beweisen, können dem Werk von *Kohlrausch* (l. c. S. 168 ff., 183 u. 197) entnommen werden. Satz 9 erklärt, warum die Leitfähigkeit der Lösungen nicht proportional der Konzentration der Elektrolyte wächst. Da alle Elektrolyte ein viel größeres Molekulargewicht als das Wasser haben, so bewirkt die Hinzufügung des Elektrolyten eine Vergrößerung des mittleren Molekulargewichtes der Lösung. Diese Überlegungen stimmen mit den Zahlen von *Stephan* und *Lenz* für die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen sehr gut überein. Das Molekulargewicht des Alkohols ist viel größer als das des Wassers. Die alkoholischen Lösungen leiten die Elektri-

---

*) Die neuesten darauf bezüglichen Arbeiten sind von *Grotrian*, Wied. Ann. Bd. 8. S. 530 (1879); *C. Stephan*, Wied. Ann. Bd. 17. S. 673 (1882) und *Lenz*, Mém. de l'Ac. Imp. de Sc. de St. Petersbourg. Ser. 7. Bd. 30. Nr. 9 (1882).

**) Nach *Hittorf* l. c., S. 357 usw.

zität weniger gut als die wässerigen. Auch die Angaben von *Hittorf**) über die Leitfähigkeit von Äthylalkohollösungen und von Amylalkohollösungen mit solchen in Wasser verglichen, bestätigen diesen Schluß.

Die Erfahrungen von *Lenz* (l. c. S. 20 und 60) über die Leitfähigkeit einer Lösung von Pikrinsäure in Äthyläther und über eine Lösung von Kadmiumjodid in Alkohol, gemischt mit Petroleum, bestätigen den Satz 9. Endlich führen auch einige Versuche, die ich über den Widerstand alkoholischer Lösungen angestellt habe, auf dieselbe Regel. Ich habe keine Tatsache gefunden, die in sichtbarem Widerspruche mit den Sätzen 8 und 9 steht. Jedenfalls kann Satz 7 allein nicht erklären, weshalb die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen von konstantem Salzgehalt bei Hinzufügen von Alkohol sinkt, wenn der Prozentgehalt an Alkohol 55,5**) überschritten hat, obgleich die innere Reibung abnimmt***). Man muß also einen der Sätze 8 oder 9 zu Hilfe zu nehmen.

Die Sätze 8 und 9 fallen in ihren Anwendungen im allgemeinen zusammen; man kann also schwer eine Bestätigung des einen oder des andern allein erlangen; in der Mehrzahl der untersuchten Fälle sagt Satz 7 dasselbe aus wie die beiden andern.

[58] § 21. Eigenschaften der Lösungen von Normalsalzen.

Bevor ich die Bedeutung des Verdünnungsexponenten bespreche, will ich meinen Standpunkt fixieren und an die allgemein angenommene Ansicht über die Beschaffenheit der Salzlösungen erinnern. Bei *v. Fehling*†) finden wir folgende Stelle: »Es ist überhaupt durch nichts bewiesen, daß in der Lösung die kleinsten denkbaren Molekeln im isolierten Zustande bestehen. Es sind im Gegenteil Anhaltspunkte vorhanden, die zu dem Schlusse führen, daß auch in der Lösung noch größere inniger verbundene Komplexe der Molekeln, bzw. Molekularverbindungen existieren, so daß die in der Lösung sich einheitlich bewegende geringste Menge einer Molekular-

---

*) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 554 (1859)

**) *Lenz*, l. c. an mehreren Stellen.

***) *C. Stephan*, Wied. Ann. Bd. 17. S. 669 (1882).

†) *Von Fehling*, Neues Handwörterbuch der Chemie, »Art: Lösung, Löslichkeit«. Bd. 4. Lief. 3. S. 156 (1882).

verbindung stets ein Vielfaches der durch die Formel ausgedrückten geringsten chemisch denkbaren Menge derselben darstellt. Dafür spricht namentlich der Dimorphismus der aus Lösungen des nämlichen Salzes unter verschiedenen Temperaturverhältnissen sich bildenden Kristalle. So scheiden sich z. B. aus der normalen Lösung des Bittersalzes beim Erkalten rhombische Kristalle $MgSO_4 + 7\ H_2O$, aus der übersättigten*) Bittersalzlösung dagegen monokline Kristalle der gleichen Zusammensetzung aus. Auch die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über Diffusions- und Transpirationsgeschwindigkeiten von Salzlösungen scheinen der Annahme größerer Molekularkomplexe günstig zu sein.«

*Hittorf***) ist durch seine Untersuchungen zu dem sicheren Resultat geführt worden, daß das Kadmiumjodid in genügend konzentrierten Lösungen nach der Formel $n\,CdJ_2$ zusammengesetzt ist, wo die Zahl n durch die Verdünnung verkleinert wird. Er steht nicht an, den Salzen der Magnesiumgruppe die gleichen Eigenschaften zuzuschreiben; die Salze von Na und Ba nähern sich den erwähnten Salzen ein wenig, jedoch will *Hittorf* nicht zugeben, daß sie ebenfalls komplex sind. Tab. B zeigt aber, daß zwischen den andern Salzen und denen der Magnesiumgruppe nur eine relative Verschiedenheit besteht. Deshalb müssen wir eine solche Komplexität bei allen Salzlösungen annehmen, obgleich sie bei einigen weniger ausgeprägt ist als bei andern.

[**59**] Es ist nicht schwer, sich vorzustellen, was aus der Komplexität zu folgern ist. Einerseits werden die Ionen viel komplizierter. So enthält z. B. nach *Hittorf* die Lösung von CdJ_2 die Ionen $\frac{1}{2}$ Cd und $\frac{1}{2}(J_2 + CdJ_2)$, während die Ionen einer nicht komplexen Lösung $\frac{1}{2}$ Cd und J sein müssen. Andrerseits sind die Ionen und Molekeln, die der Elektrolyse unterworfen sind, im letzteren Falle zweimal so zahlreich wie im ersteren***). Diese beiden Umstände verursachen nach den Sätzen 8 und 1 eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit. Fügt man nun Lösungsmittel hinzu, so zerfallen die

---

*) Ebenso verhält sich auch $MnCl_2 + 4\ H_2O$ (wie an derselben Stelle angegeben).

**) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 547 u. 551 (1859); siehe auch *Lenz* l. c. S. 33 ff.

***) Ganz allgemein kann man annehmen, daß die Ionen einer Lösung von $(n\,CdJ_2)$ von der Form $\frac{1}{2}(Cd + p\,CdJ_2)$ und $\frac{1}{2}[J_2 + (n - p - 1)CdJ_2]$ sind, wo p jedoch wahrscheinlich gleich Null ist.

Komplexe wahrscheinlich, und die Komplexität nähert sich asymptotisch einer unteren Grenze. Daraus folgt, daß die molekulare Leitfähigkeit wächst und der Verdünnungsexponent kleiner als 2 ist, und zwar um so mehr, je vollständiger die Komplexe zerfallen. Von diesem Gesichtspunkte aus ordnen sich die untersuchten Salze in folgende Reihe, in der zuerst die Salze stehen, die den kleinsten Verdünnungsexponenten besitzen*).

1. Essigsaure Salze der Magnesiumgruppe,
2. Sulfate der Magnesiumgruppe,
3. Borate, Silikate und Sulfate der Alkalimetalle,
4. Salze der einbasischen starken Säuren (HNO_3 und HCl) der Magnesiumgruppe.
5. Salze der einbasischen starken Säuren der Erdalkalimetalle.
6. Acetate der Alkalimetalle.
7. Salze der Alkalimetalle der einbasischen starken Säuren.

Nehmen wir Satz 13**) vorweg, so finden wir — was übrigens sehr wahrscheinlich ist, — daß die Salze, die vom Lösungsmittel am meisten angegriffen werden, die größte Anzahl komplexer Molekeln enthalten. [60] Durch den Vergleich mit der oben gegebenen Reihe wird man berechtigt, den folgenden Schluß zu ziehen:

10. Die Komplexität einer Salzlösung ist um so größer, je leichter die Bestandteile des Salzes mit der Säure oder Base Doppelverbindungen***) bilden.

Die Untersuchungen von *Hittorf* stehen in vollkommener Übereinstimmung mit diesem Satze, der übrigens selbstverständlich erscheint und erklärlich macht, auf welche Weise sich komplexe Molekeln bilden. Da überdies die Annahme einer Komplexität allein auf befriedigende Weise†) erklären kann,

*) Der Temperaturkoeffizient verhält sich analog dem Verdünnungsexponenten (s. § 14); das kommt wahrscheinlich daher, daß Temperaturerhöhung die komplexen Molekeln ebenso zerstört wie Verdünnung.

**) dessen Beweis unabhängig von der nachfolgenden Untersuchung ist.

***) Doppelsalze, saure und basische Salze. Die Essigsäure hat, obgleich man sagt, daß sie einbasisch ist, eine sehr ausgesprochene Neigung zur Bildung solcher Verbindungen.

†) Die Sätze 7 und 9 sind auf verdünnte Lösungen nicht anwendbar; denn (wie in der Ableitung von Satz 1 gezeigt wurde) müssen die innere Reibung und das Molekulargewicht des Lösungs-

daß der Wert des Verdünnungsexponenten kleiner als 2 ist, was für die Lösungen aller Elektrolyte bei genügend großen Konzentrationen, bei denen die Verunreinigungen des Lösungswassers keinen merklichen Einfluß haben, zutrifft, so gilt der folgende Satz:

11. Die wässerigen Lösungen aller Elektrolyte enthalten den gelösten Elektrolyten mindestens teilweise in Form molekularer Komplexe.

Überdies scheint der Verdünnungsexponent der Normalsalze sich bei großen Verdünnungen asymptotisch der Grenze 2 zu nähern, was auf folgende Weise zu erklären ist:

12. Verdünnt man die Lösung eines Normalsalzes, so nähert sich die Komplexität asymptotisch einer unteren Grenze*). Bezüglich dieser Grenze wollen wir bemerken, daß die molekulare Leitfähigkeit aller Normalsalze sich bei größter Verdünnung deutlich demselben Wert nähert. Daraus folgt**), daß alle Ionen, die negativen Ionen für sich und die positiven für sich bei genügend großer Verdünnung einander gleich sind, und daß sie beim Durchlaufen des Lösungsmittels alle den gleichen Widerstand erfahren. Aus diesem Satze kann man folgende wahrscheinliche Folgerung ziehen:

[61] 13. Die Grenze, der sich die Komplexität eines gelösten Normalsalzes bei äußerster Verdünnung nähert, ist für alle normalen Salze dieselbe. Wahrscheinlich wird diese Grenze erst erreicht, wenn die Salze in einfache Molekeln, wie sie durch die chemische Molekularformel dargestellt werden, gespalten sind.

---

mittels als konstant betrachtet werden, wenn eine bestimmte Verdünnung überschritten ist.

*) Dieser Satz gilt wahrscheinlich für alle Elektrolyte.

**) Nach der *Kohlrausch*schen Hypothese von der unabhängigen Wanderung der Ionen (Wied. Ann. Bd. 6. S. 167 ff.).

[62] Zusammenfassung.

Im Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit habe ich eine neue Methode zur Messung des Widerstandes elektrolytischer Leiter beschrieben. Dabei benutzte ich Wechselströme von sehr kurzer Dauer, die mittels eines von *Edlund* zu diesem Zwecke konstruierten Depolarisators erzeugt wurden. Ich habe versucht, die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen und ihre praktischen Vorteile vor Augen zu führen. Im 2. Kapitel habe ich die angestellten Versuche behandelt und die Art und Weise, die Resultate rechnerisch zu verwerten. Ferner habe ich dort die Zahlen für sehr verdünnte Lösungen von 45 verschiedenen Stoffen angegeben. Endlich habe ich die in bezug auf den Verdünnungsexponenten, die molekulare Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten erhaltenen Werte vorläufig besprochen.

Im Kapitel 3 habe ich nach den Zahlen von *Kohlrausch* und *Hittorf* den Satz von der Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und dem Gehalte an elektrolytischen Molekeln in einer verdünnten Lösung ausgesprochen und ferner zwei andere Sätze, nach denen die Zahlen des Kapitels 2 berechnet worden sind. Ferner habe ich gezeigt, daß, wenn diese Sätze nicht anwendbar sind, man annehmen muß, daß bei der Verdünnung elektrolytischer Lösungen chemische Reaktionen stattfinden. Von diesen verschiedenen Sätzen ausgehend, habe ich gezeigt, daß alle Salze im eigentlichen Sinne in der Lösung aus komplexen Molekeln bestehen, die sich zum Teil bei der Verdünnung zersetzen. Ferner wurde angedeutet, wie diese Komplexe gestaltet sind. Mit Hilfe dieser Darstellung wurden die Eigenschaften der Salze bei allen Verdünnungen erklärt, ebenso wie die Eigenschaften aller Elektrolyte bei genügend großer Konzentration. Dagegen zeigen die Hydrate und die Salze, die zum Teil in Hydrate übergehen, bei großer Verdünnung andere Eigenschaften. [63] Ich habe begreiflich gemacht, daß diese Eigentümlichkeiten durch Verunreinigungen des Wassers erklärt werden können. Betrachtungen über die Natur des elektrischen Widerstandes haben zu den Folgerungen 7, 8 und 9 geführt; die beiden letzteren ergänzen die erste, die die längst bekannte Beziehung zwischen dem elektrischen Widerstand und der inneren Reibung angibt. Die beiden Sätze 8 und 9 stimmen mit den veröffentlichten Zahlen überein.

Zweiter Teil.

Chemische Theorie der Elektrolyte.

Anfänglich hatte ich die Absicht, die vorliegende chemische Theorie der Elektrolyte als Anhang zum ersten Teil zu veröffentlichen. Dann aber habe ich mich entschlossen*), das vorliegende Werk umzuarbeiten und beträchtlich zu erweitern.

§ 1. Ammoniak als Elektrolyt.

*Kohlrausch***) hat gezeigt, daß Ammoniak in bezug auf sein Leitvermögen sich ganz anders verhält als die anderen untersuchten starken Basen. Sein Verdünnungsexponent übersteigt nur sehr wenig den Wert 1, ist also viel geringer als der aller anderen untersuchten Stoffe. *Kohlrausch* behauptet, diese Tatsache sei so zu begründen, daß das im Wasser gelöste Ammoniak nicht die Formel NH_4OH, sondern NH_3 habe. Stoffe mit NH_3 analogen Formeln sind keine Elektrolyte, während das NH_4OH ein dem Ätzkali KOH nahezu gleiches Leitungsvermögen haben müßte. Jedoch ist nach Satz 4 des vorangehenden Teiles klar, daß bei der Verdünnung eine chemische Veränderung vor sich geht, durch die das molekulare Leitvermögen zunimmt. Eine Komplexität der Molekeln, die groß genug wäre, daß ihr Verschwinden diese Erscheinung erklären könnte, ist außerordentlich unwahrscheinlich. [4] Glücklicherweise bietet sich mit Leichtigkeit eine andere Erklärung dar: Nach *Berthelot****) scheidet sich das Hydrat $NH_3 + H_2O$ in krystallinischer Form ab, wenn man eine gesättigte ammoniakalische Lösung dem Einfluß einer Kältemischung aussetzt. Diese

---

*) Zum großen Teil auf Anregung von Herrn *S. O. Pettersson*, Prof. an der Univ. Stockholm, für dessen lichtvolle und ermutigende Ratschläge ich aufrichtigen und ehrerbietigen Dank sage.

**) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6. S. 189 ff. (1879)

***) *Berthelot*, Essai de mécanique chimique. Bd. 2. S. 147 (1879).

Tatsache deutet darauf hin, daß in einer ammoniakalischen Lösung zum Teil NH_4OH enthalten ist. »Aber solche*) Verbindungen sind wenig stabil und bestehen nur in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte; d. h. das gelöste Gas, hier NH_3, das Lösungsmittel und deren Verbindung bilden ein im Gleichgewicht befindliches System.« Das ist der einfache Grund der erwähnten Erscheinung. Nun wird bekanntlich bei einem Gleichgewicht zwischen zwei Stoffen und einem dritten, der aus diesen beiden zusammengesetzt ist, die Menge des dritten Stoffes vermehrt, wenn man einen der beiden ersten hinzufügt. Es wird also die Menge des NH_4OH zunehmen, wenn man eine ammoniakalische Lösung verdünnt, da das Wasser eins der Bestandteile des NH_4OH ist, d. h. der Verdünnungsexponent wird ziemlich klein sein.

Wir können also folgenden Satz aussprechen:

14. Das Leitvermögen einer ammoniakalischen Lösung beruht auf der Anwesenheit einer geringen Menge NH_4OH und nimmt mit der Verdünnung zu[8]).

Man kann voraussehen, daß ein analoger Satz für wässerige Lösungen anderer schwacher Basen gilt, doch sind diese bis jetzt noch nicht untersucht worden.

§ 2. Säuren; Aktivität.

Genau dieselben Eigenschaften wie eine ammoniakalische Lösung zeigt nach *Kohlrausch* (l. c.) eine Lösung von Essigsäure. Einige meiner Versuche, die allerdings wenig genau sind, lassen ein ähnliches Verhalten der Borsäurelösung vermuten. Einen kleinen Verdünnungsexponenten besitzen nach den Versuchen von *Kohlrausch***) auch die Lösungen von Weinsäure und Oxalsäure, obgleich hier die Kleinheit nicht so ausgesprochen ist wie bei der Essigsäure. [**5**] Ferner ist gezeigt worden, daß die flüssige, reine, anhydrische Salzsäure ein Nichtleiter ist, d. h. Nichtelektrolyt***). Durch Hinzufügen

---

*) Dem NH_4OH analoge Verbindungen sind hier gemeint.

**) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 159. S. 233 ff. (1876).

***) Ebenso greift das HCl-Anhydrid die Oxyde und Karbonate der Alkalimetalle und die Metalle der alkal. Erden nur sehr langsam an; die Untersuchung darüber wurde von *Gore* gemacht und dann von *Hittorf* [Wied. Ann. Bd. 4. S. 409 (1878)] bestätigt, obgleich er zuerst der entgegengesetzten Ansicht zuneigte. Die Säuren HBr und HJ verhalten sich ebenso wie HCl.

von Wasser wird sie — natürlich allmählich — zum Elektrolyten. Niemand wird die vollkommene Analogie leugnen können, die zwischen dieser Erscheinung und der bei der Verdünnung von Ammoniak und Essigsäure auftretenden besteht, obgleich die erstere viel rascher verläuft.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, d. h. alle bisher untersuchten Säuren, scheinen sich in bezug auf ihre Leitfähigkeit ebenso zu verhalten (siehe *Kohlrausch* l. c.) Alle diese Tatsachen können in folgender Weise zusammengefaßt werden:

15. Die wässerige Lösung irgend eines Hydrates setzt sich außer aus dem Wasser aus zwei Bestandteilen zusammen, einem aktiven, elektrolytischen, und einem inaktiven, nicht elektrolytischen. Diese drei Bestandteile, das Wasser, das aktive Hydrat und das inaktive Hydrat bilden ein chemisches Gleichgewicht in der Weise, daß bei Verdünnung der aktive Teil sich vermehrt, und der inaktive Teil sich vermindert*).

Wodurch diese beiden Bestandteile sich voneinander unterscheiden, muß noch aufgeklärt werden. Wahrscheinlich ist der aktive Teil, wie beim Ammoniak, eine Verbindung des inaktiven mit dem Lösungsmittel. Oder aber die Inaktivität wird durch eine Komplexität der Molekeln bedingt (siehe I, § 21). Oder der Unterschied zwischen dem aktiven und inaktiven Anteil kann in rein physikalischen Eigenschaften bestehen, wie unten in § 5 gezeigt werden soll[9]). Satz 15 läßt sich auf Grund der vorangehenden Paragraphen auch auf Basen anwenden. Ebenso kann man von einer Inaktivität der gelösten Salze sprechen, in welchem Falle die Bezeichnungen Inaktivität und Komplexität vollkommen gleichbedeutend werden. Um die Vorstellungen zu klären, führe ich die Bezeichnung Aktivitätskoeffizient ein und bestimmte diesen Begriff durch folgende Definition:

Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten gibt das Verhältnis der Anzahl Ionen an, die tatsächlich im Elektrolyten vorhanden sind, zu der Anzahl Ionen, die darin wären, wenn der Elektrolyt vollkommen in einfache elektrolytische Molekeln gespalten wäre**).

---

*) Die elektrolytische Aktivität ist gleichbedeutend mit der chemischen Aktivität (siehe unten § 5).

**) Diese Molekeln sind durchaus ähnlich zusammengesetzt wie die der Salze (siehe unten § 4).

[6] § 3. Hypothese von *Clausius* und *Williamson* und daraus zu ziehende Folgerungen.

Wenige Hypothesen sind von der wissenschaftlichen Welt so allgemein angenommen worden wie die genannte*). Diese Hypothese nimmt an, daß eine elektrolytische Molekel in einer Lösung in ihre beiden Ionen geteilt ist, die frei beweglich sind, auch wenn kein Strom durch die Lösung fließt. [7] Nähert

*) Die Hypothese ist an folgenden Stellen angeführt: *Wiedemann*, Galvanismus, 2. Aufl. Bd. 1. S. 625 (1874). *Williamson*, Ann. der Chemie und Pharmazie. Bd. 77. S. 37 (1851) und *Clausius*, Pogg. Ann. Bd. 101. S. 347 (1857). Um dem Leser einen Begriff von der Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese zu geben, auf die die ganze folgende Theorie gegründet ist, erwähne ich folgendes: Sie folgt unmittelbar aus den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie über die Bewegung der Molekeln in Flüssigkeiten. Außerdem ist die Hypothese von dem hervorragendsten Vertreter dieser Theorie aufgestellt worden, und die Richtigkeit der Theorie selbst ist nicht zu bezweifeln. Überdies vermag diese Hypothese allein zu erklären, daß eine Salzlösung durch einen Strom von beliebig kleiner Intensität elektrolysiert wird, eine Tatsache, welche streng bewiesen ist. Die Hypothese ist von zwei der berühmtesten Gelehrten — unabhängig voneinander — gefunden worden; der eine ist Chemiker, der andere Physiker; beide gingen auf vollkommen verschiedenen Wegen vor. Sie ist endlich in letzter Zeit auf das glänzendste durch Untersuchungen bestätigt worden über die Beziehung der Diffusion und dem elektrischen Leitvermögen einer elektrolytischen Lösung [siehe *Lenz*, Wied. Ann. Bd. 9. S. 613 (1880) und *Lenz*, Ber. d. kais. Akad. von St. Petersburg. 7. Ser. Bd. 30. Nr. 9 (1882)]. Es sind hauptsächlich die folgenden beiden Einwände gegen sie gemacht worden. *Hittorf* (Pogg. Ann. Bd. 103. S. 53; die Antwort von *Clausius* befindet sich in demselben Bande S. 525) behauptet, die Hypothese fordere, daß eine gewisse Menge freier Elektrizität auf der Oberfläche des elektrolytischen Leiters ausgebreitet sei, wenn ein Strom durch ihn hindurchgeht, was er für unzulässig hält. Jedoch kann zweifellos statische Elektrizität ebensogut über die Oberfläche eines elektrolytischen Leiters ausgebreitet sein, wie über die eines metallischen Leiters. Man darf also diesem Einwande keine zu große Wichtigkeit beilegen [10].

Wenn man eine Lösung von KCl in Wasser hat, so fordert die obige Hypothese, daß etwas K (des KCl) sich frei in der Lösung bewegt. Das berechtigt zu der Frage: Warum zersetzt nicht dieses freie Kalium das umgebende Wasser ebenso, wie das metallische Kalium es tun würde? Diese Tatsache, die auch jeder andern elektrolytischen Theorie entgegengehalten werden kann (siehe *Wüllner*, Kompendium der Physik Bd. 2. S. 522. Leipzig 1879) befremdet besonders die Chemiker. *Hittorf* hat versucht diesen Einwand zu beseitigen. Seine Art der Beweisführung ist jedoch keineswegs zulässig. Indessen fällt derselbe bei genauerer Betrachtung auf Grund der unten vorgeschlagenen chemischen Theorie (s. unten § 7).

sich jetzt das Kation der einen Molekel dem Anion einer anderen Molekel, so werden sich diese beiden Ionen vereinigen können, darauf werden das Anion der ersten Molekel und das Kation der zweiten, wenn sie sich nicht vereinigen, zwischen die anderen Molekeln hineinwandern, bis sich jedes mit einem entgegengesetzten Ion verbindet. So werden neue Ionen frei und setzen den Vorgang fort.

Ich will jetzt die Folgerungen aus dieser Hypothese entwickeln. Alle Ionen sind mit einer gewissen Menge Elektrizität verbunden; das Anion mit negativer, das Kation mit positiver. Diese Menge muß für alle Ionen gleich groß sein*). Wenn also das Kation einer Molekel mit dem Anion einer anderen sich vereinigt, das Kation der letzteren mit dem Anion einer dritten Molekel und so fort, so wird der Prozeß nicht eher aufhören als bis das Kation der letzten Molekel sich mit dem Anion der ersten Molekel vereinigt hat (oder mit einem von diesem in Freiheit gesetzten Anion). Das geschieht so schnell, daß das erste Kation sich mit dem zweiten Anion in demselben Augenblicke vereinigt wie das letzte Kation mit dem ersten Anion. Während dieses Prozesses hat sich augenscheinlich eine gewisse Elektrizitätsmenge — nämlich die mit einem Ion verbundene — in einer geschlossenen Linie bewegt. Ich will die beschriebene Erscheinung einen Kreisstrom nennen. In einem Elektrolyten finden beständig Kreisströme statt. Indessen könnte man vermuten, daß die Kreisströme aufhören müssen, weil man den Widerstand gegen diese Ströme nicht gleich Null setzen darf, namentlich wenn man den Widerstand als ein Reibungshindernis gegen die Bewegung der Ionen auffaßt. Dennoch geschieht dies nicht, weil, wenn die Energie des Kreisstromes durch den Widerstand vermindert würde, diese sich in Wärme umwandeln und die Temperatur der Lösung erhöhen würde. Nimmt man nun wie gewöhnlich mit *Clausius* an, von der gesamten Energie sei ein bestimmter Bruchteil als Bewegung der Ionen vorhanden, so wird sich sofort ein dynamisches Gleichgewicht herstellen, indem der Energieverlust der Kreisströme in einer gewissen Zeit durch eine gleiche Energiemenge gedeckt wird, die aus der Umwandlung der gesamten Energie herstammt.

[8] So ist also das Vorhandensein von Kreisströmen eine

*) Dieser Satz kann noch strenger bewiesen werden, was im folgenden Paragraphen geschehen wird.

notwendige Folgerung aus den Annahmen von *Clausius* und *Williamson*.

§ 4. Ableitung einiger elektrochemischer Gesetze.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß man die Elektrizität als eine inkompressible Flüssigkeit betrachten muß, »derart, daß ihre Gesamtmenge innerhalb irgend einer geschlossenen Oberfläche immer die gleiche bleibt.«*) Denn wenn man eine geschlossene Oberfläche in einer Flüssigkeit sich vorstellt, die in jedem ihrer Teile eine gleich große Menge positiver und negativer Elektrizität enthält, und es entfernt sich eine gewisse Menge positiver Elektrizität von dieser Oberfläche, so wird diese Menge von der in der Oberfläche eingeschlossenen, jetzt negativen Elektrizität angezogen werden und schließlich an die alte Stelle zurückkehren. Offenbar könnte das Elementarquantum der Elektrizität auch durch ein anderes ersetzt werden, das Schlußresultat wäre trotzdem dasselbe.

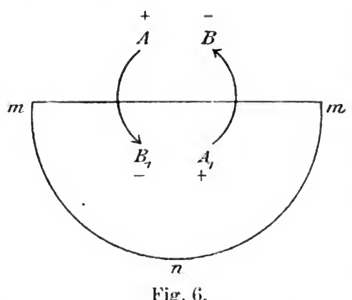


Fig. 6.

Findet also ein Kreisstrom durch den Elektrolyten zwischen den beiden elektrolytischen Molekeln AB und $A_1 B_1$ statt, (s. Fig. 6), deren Ionen A, A_1 und B, B_1 sind, und nimmt man der Einfachheit halber an, daß die negativen Ionen ihren Platz nicht verändern, so kann man AB von $A_1 B_1$ durch eine Oberfläche $m\, m^1\, n$ trennen, die $A_1 B_1$ einschließt. Wenn nun infolge eines Kreisstroms A von B zu B_1 übergeht und A_1 von B_1 zu B, so muß die in der Oberfläche $m m_1 n$ eingeschlossene Elektrizitätsmenge nach dem Vorgang dieselbe sein wie vorher.

Wir nehmen an, daß die von A und A_1 transportierten Elektrizitätsmengen a und a_1 seien. [9] Die Oberfläche $m m_1 n$ hat die Menge a_1 verloren und a gewonnen, mithin muß $a_1 - a = 0$ sein, d. h. $a = a_1$.

---

*) *Maxwell*, A treatise on electricity and magnetism. Vol. 1. §§ 61, 111 u. 245 (1873).

16. In einer elektrolytischen Lösung ist jedes Ion mit der gleichen Elektrizitätsmenge verbunden.

Ich erinnere jetzt an die wohlbekannte Tatsache, daß jede chemische Verbindung — folglich auch jeder Elektrolyt — eine konstante Zusammensetzung besitzt; diese wird durch die Annahme gleich zusammengesetzter Molekeln erklärt*). Wenn A und B die Ionen des Elektrolyten AB sind, so steht das Gewicht a_1 des Ions A_1 in einem bestimmten Verhältnis s zum Gewicht a_{11} eines andern Ions A_{11}. Wenn anfangs A_1 mit B_1 verbunden war und A_{11} mit B_{11}[11]), so muß b_1, das Gewicht von B_1, gleich $s.\ b_{11}$ sein, wo b_{11} das Gewicht von B_{11} ist. Wenn jetzt A_1B_1 und $A_{11}B_{11}$ im Kreisstrom ihre Ionen austauschen, so werden A_1B_{11} und $A_{11}B_1$ gebildet. Bleibt die Zusammensetzung konstant, so müssen die folgenden Gleichungen gelten:

$$a_1 : a_{11} = b_{11} : b_1 \cdot . \cdot s = \frac{1}{s},$$

d. h. s muß gleich der Einheit sein. Also: Jedes positive Ion einer und derselben Verbindung hat das gleiche Gewicht a, und ebenso hat jedes negative Ion das gleiche Gewicht b.

Der obige Beweis gilt nur, wenn alle elektrolytischen Molekeln einfach und von der Form AB sind, was der Wirklichkeit nicht entspricht. Nimmt man aber an, daß die Ionen molekulare Komplexe $A + (AB)_p$ und $B + (AB)_q$ sind, so ist diese Annahme vollkommen allgemein[12]). Der Beweis ist dann analog zu führen, ist aber langwieriger. Ich halte es nicht für nötig, ihn durchzuführen. Er führt zu dem Resultat, daß das Gewicht aller A konstant und gleich a ist, und daß alle B das konstante Gewicht b besitzen.

[**10**] Jedenfalls muß, wenn man einen elektrischen Strom durch einen Elektrolyten schickt, die Anzahl der Ionen, die an den Elektroden abgeschieden werden (nach Satz 16) proportional der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge sein. Aber jedes Kation $A + (AB)_p$ hinterläßt auf der Elektrode nur den Teil A; $(AB)_p$ bleibt als unzersetzter Elektrolyt in der Lösung. Das Gleiche gilt für das Anion $B + (AB)_q$. Alle Teile A haben,

*) Tatsächlich ist man nur berechtigt, anzunehmen, daß jede analysierbare Menge einer chemischen Verbindung eine konstante Zusammensetzung hat. Der Einfachheit wegen haben die Chemiker die erwähnte Annahme gemacht, der ich mich anschließe. Die Beweisführung würde sich jedoch auch ohne sie vollkommen analog durchführen lassen, ohne die Gültigkeit der folgenden Sätze einzuschränken.



ebenso wie alle Teile B unter sich gleiches Gewicht. Daraus folgt, daß jedes Ion desselben Vorzeichens auf der Elektrode die gleiche Gewichtsmenge abscheidet. Mithin ist

17. das Gewicht der auf den Elektroden abgeschiedenen Stoffmenge proportional der Elektrizitätsmenge, die durch die Elektroden gegangen ist.

Nimmt man umgekehrt an, eine bestimmte Gewichtsmenge einer Ionenart sei mit einer ihrem Gewichte proportionalen Elektrizitätsmenge verbunden, so kann man beweisen, daß jeder Elektrolyt eine konstante Zusammensetzung hat.

Mischt man nun zwei Elektrolyte AB und CD, deren Ionen A, B, C, D sind, so werden infolge der Kreisströme die Ionen von AB und CD sich austauschen, und es werden sich zum Teil die Verbindungen AD und CB bilden*). Wie vorhin müssen D und B ebenso wie A und C mit den gleichen Elektrizitätsmengen verbunden sein. Es sei diese Elektrizitätsmenge $+e$ für A und C und $-e$ für B und D. Nun nennt man die Mengen A und C ebenso wie B und D chemisch äquivalent, weil sie sich gegenseitig vertreten können. Ebenso sagt man, daß AB und CD, die ihre Ionen austauschen können, äquivalent sind. Daraus folgt:

18. Die Ionen chemisch äquivalenter Mengen aller Elektrolyte sind mit gleichen Elektrizitätsmengen verbunden.

Ebenso vereinigen sich Ionen mit gleichgroßer elektrischer Ladung, aber von entgegengesetztem Vorzeichen ($+e$ und $-e$), zu einer elektrolytischen Molekel. Hat man also die Gewichtsmengen a, a_1, a_{11} usw. der Ionenmengen verschiedener Elektrolyte AB, AB', AB'' usw. bestimmt, die mit der Einheit positiver Elektrizität verbunden sind, so müssen diese Gewichte a, a_1, a_{11} unter sich gleich sein; [11] denn wären sie es nicht, so wären die verschiedenen Gewichtsmengen a, a_1, a_{11} einer und derselben Substanz A chemisch äquivalent, was der konstanten Zusammensetzung der chemischen Körper widerspricht.

Bestimmt man also die Gewichtsmengen der verschiedenen Ionen A, A', A'', die mit der Einheit der Elektrizität verbunden sind, so findet man die Zahlen a, a', a'' usw. konstant und unabhängig von der Natur der negativen Ionen, mit denen A, A', A'' usw. verbunden sind. Ebenso sind die analogen

*) Ich nehme hier an, daß die Molekeln nicht komplex sind. Läßt man molekulare Komplexe zu, so kann man, wie auf der vorigen Seite gezeigt wurde, den Beweis ebenso durchführen.

Gewichte b, b', b'' usw., der negativen Ionen B, B', B'' usw. unabhängig von der Natur der positiven Ionen, mit denen sie verbunden sind. Wie auch immer ein Elektrolyt $A^{(m)}, B^{(n)}$ zusammengesetzt sei, seine Ionen $A^{(m)}$ und $B^{(n)}$ können nur im Verhältnis $a^{(m)} : b^{(n)}$ vorhanden sein, denn die beiden Ionen müssen mit gleichen Elektrizitätsmengen, aber von entgegengesetztem Vorzeichen verbunden sein.

19. Es ist also die Notwendigkeit äquivalenter Gewichtsmengen a, a', a'' usw. und b, b', b'' für alle Stoffe, die positive und negative Ionen bilden können, bewiesen.

Nehmen wir an, es finde zwischen dem Elektrolyten AB, dessen Ionen A und B sind, und einem Körper CD eine chemische Reaktion statt, so daß teilweise die Körper AD und CB sich bilden. Sind die Ionen A und B mit der Einheit der Elektrizität verbunden, so müssen auch die Mengen C und D, mit denen sie vereinigt waren, die gleiche Elektrizitätsmenge enthalten. Die Körper AD und CB müssen also in Anbetracht dessen, daß sie aus zwei Ionen zusammengesetzt sind, als Elektrolyte betrachtet werden. Ebenso muß man augenscheinlich den Körper CD unter die Elektrolyte rechnen. Zusammenfassend sagen wir:

20. Jeder Körper, der durch doppelte Umsetzung chemisch auf einen Elektrolyten einwirkt, so daß die Ionen des letzteren voneinander getrennt werden, ist ebenso wie die Produkte der Umsetzung selbst ein Elektrolyt[13]).

Diese drei Sätze sind sehr bemerkenswert. Der erste ist das wohlbekannte sogenannte *Faraday*sche Gesetz, das in einer fast unbegrenzten Zahl von Fällen bestätigt worden ist, aber trotzdem bis jetzt noch nicht theoretisch abgeleitet werden konnte[14]). Der zweite ist ein Spezialfall des grundlegenden *Richter*schen Gesetzes der Chemie, und der dritte fällt mit dem Gesetz zusammen, das *Hittorf* in folgender Form ausdrückte:

[12] »Elektrolyte sind Salze« *). Gegen dieses Gesetz hat *Bleekrode* **) Einspruch erhoben. Die Richtigkeit der vorstehenden Betrachtungsweise wurde von *Hittorf* bestätigt; er zeigte, daß nur die Körper, um die es sich in Satz 20 handelt, dem *Faraday*schen Gesetz unterworfen sind. Hierin liegt jedoch nichts Befremdendes, wenn man bedenkt, daß die Gesetze von

*) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 554—586 (1859) und Wied Ann. Bd. 4. S. 374—416 (bes. 390) (1878).

**) *Bleekrode*, Wied. Ann. Bd. 3. S. 161 (1878) und Bd. 6. S. 241 (1879).

Faraday und *Hittorf* beinahe auf den gleichen Voraussetzungen beruhen.

Aus Satz 20 folgt:

Wasser, Alkohole, Phenole, Aldehyde und viele andere Stoffe sind Elektrolyte und mithin Leiter der Elektrizität.

Dieser Punkt war lange umstritten. Oft hat man das geringe Leitvermögen dieser Stoffe auf Verunreinigungen durch geringe Salzmengen zurückgeführt.

§ 5. Beziehungen zwischen Leitvermögen und chemischer Stärke der Säuren und Basen.

Wir sprechen zuerst folgende Behauptung aus:

21. Das molekulare Leitvermögen des aktiven Teiles einer Säure in verdünnter Lösung ist konstant und unabhängig von der Natur der Säure [15]).

Wenn die chemische Formel einer Säure HR ist, wo R ein negatives Radikal bedeutet, so ist das molekulare Leitvermögen der Säure nach *Kohlrausch* gleich $h + r$, wo h und r zu H und R gehörige Konstanten sind (s. Teil I § 18). Nun ist für sehr verdünnte Salzlösungen das molekulare Leitvermögen r des negativen Ions R konstant und unabhängig von der Natur von R (s. Teil I § 21). Denn wenn z. B. das Salz NaR dasselbe molekulare Leitvermögen wie NaR′ besitzt, so muß auch nach *Kohlrausch* $na + r$ gleich $na + r'$ sein, also $r = r'$. Nun sind die negativen Ionen der Säuren genau dieselben wie die der Salze R und R'. Mithin ist r konstant für alle R, und ebenso ist $h + r$ konstant für alle Säuren. W. z. b. w.

[**13**] Aus Satz 21 folgt:

22. Je besser die verdünnte Lösung einer Säure die Elektrizität leitet, um so größer ist ihr aktiver Teil.

Analoge Sätze gelten augenscheinlich für Basen.

Zunächst will ich jedoch den Begriff Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Hypothese von *Clausius* und *Williamson* genauer definieren. Nach § 2 hängt der Koeffizient von der in einer Lösung enthaltenen Ionenanzahl ab. Jedem Ionenpaar entspricht aber eine elektrolytische Molekel, die an einem Kreisstrom teilnehmen kann, deren Ionen also die von der Hypothese verlangte Bewegung ausführen können. Ist nun ein Elektrolyt so beschaffen, daß nur ein Teil $\frac{1}{n}$ zu gleicher Zeit an einer solchen Bewegung teilnehmen kann, so ist klar, daß sein

Aktivitätskoeffizient $\frac{1}{n}$ ist. Es braucht indes kein chemischer Unterschied zwischen dem aktiven und inaktiven Teil zu bestehen. Der Deutlichkeit halber wählen wir eine Ammoniaklösung als Beispiel. In dieser Lösung befinden sich zwei Teile, ein aktiver NH_4OH und ein inaktiver NH_3. Wenn dieses sich in jenes umwandelt, so wird die Summe beider Molekelarten nicht vermehrt. Sind also m und n die Anzahl ihrer Molekeln, so wird der erste Faktor des Aktivitätskoeffizienten $\frac{m}{m+n}$ sein. Nun können mehrere NH_4OH miteinander verbunden sein, so daß die Zahl der Molekeln von NH_4OH gleich p ist, von $(NH_4OH)_2$ gleich q, von $(NH_4OH)_3$ gleich r usw., wo $p + 2q + 3r + \ldots . = m$ ist. Ferner nimmt von den Molekeln NH_4OH nur der Bruchteil $\frac{1}{\lambda}$ gleichzeitig an der Ionenbewegung teil. Die entsprechenden Zahlen für $(NH_4OH)_2$ und $(NH_4OH)_3$ sind $\frac{1}{\mu}$ und $\frac{1}{\nu}$. In diesem Falle ist der Aktivitätskoeffizient von Ammoniak gleich

$$\frac{m}{m+n}\left(\frac{p}{m\,\lambda}+\frac{q}{m\,\mu}+\frac{r}{m\,\nu}+\cdots\right)=\frac{1}{m+n}\left(\frac{p}{\lambda}+\frac{q}{\mu}+\frac{r}{\nu}+\cdots\right).$$

Satz 22 gilt eigentlich nur für verdünnte Lösungen. Aber wegen der außerordentlich großen Verschiedenheit zwischen den tatsächlich beobachteten Aktivitätskoeffizienten (s. unten) ändert sich die Reihenfolge der Stoffe in bezug auf die Größe dieses Koeffizienten bei mittlerer Verdünnung nur sehr wenig.

[**14**] Nach *Kohlrausch* kann man die Säuren in zwei Gruppen teilen: erstens in solche, deren molekulares Leitvermögen durch eine lineare Funktion der Anzahl der gelösten Molekeln ausgedrückt werden kann, und zweitens in solche, für die das nicht gilt. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen ist nur ein willkürlicher, denn es besteht keine scharfe Grenze zwischen ihnen. Dennoch nennen wir, aus später zu erwähnenden Gründen, die Säuren der ersten Gruppe starke Säuren, die der zweiten Gruppe schwache Säuren. Zu der ersten Gruppe gehören folgende untersuchten Säuren: Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure; zu der zweiten Gruppe: Weinsäure, Essigsäure und Borsäure. Das molekulare Leitvermögen (λ) einer

Lösung dieser Säuren ist nach *Kohlrausch* *), wenn in einem Liter der Lösung ein Grammäquivalent der Säure enthalten ist, folgendes:

Gruppe I.

Salzsäure HCl	$\lambda = 284 \cdot 10^{-7}$
Bromwasserstoffsäure HBr	$278 \cdot 10^{-7}$
Jodwasserstoffsäure HJ	$298 \cdot 10^{-7}$
Salpetersäure HNO_3	$296 \cdot 10^{-7}$
Schwefelsäure $\frac{1}{2} H_2SO_4$	$192 \cdot 10^{-7}$
Oxalsäure $\frac{1}{2} H_2C_2O_4$	$57{,}1 \cdot 10^{-7}$
Phosphorsäure $\frac{1}{3} H_3PO_4$	$20 \cdot 10^{-7}$.

Gruppe II.

Weinsäure $\frac{1}{2} C_4H_6O_4$	$\lambda = 6{,}9 \cdot 10^{-7}$
Essigsäure CH_3COOH	$1{,}26 \cdot 10^{-7}$
Borsäure $\frac{1}{3} H_3BO_3$	$0{,}044 \cdot 10^{-7}$ **)
Reinstes destilliertes Wasser HOH	$< 0{,}000013 \cdot 10^{-7}$ ***).

Ebenso wie die Säuren in starke und schwache eingeteilt werden können, so zerfallen auch die Basen in diese zwei Gruppen.

[**15**] Nur wenige von ihnen sind bisher untersucht worden. Zu der ersten Gruppe gehören: Natron- und Kalilauge, Baryt- und Kalkwasser, Lithiumhydroxyd. Zu den schwachen Basen gehören: Ammoniak und aller Wahrscheinlichkeit nach Hydroxylamin, Anilin, obgleich diese letzteren bis jetzt nicht untersucht wurden. Folgende Tabelle enthält die nach den Zahlen von *Kohlrausch* †) berechneten molekularen Leitvermögen (λ) ††).

Gruppe I.

Kalilauge KOH	$\lambda = 172 \cdot 10^{-7}$
Natronlauge $NaOH$	$149 \cdot 10^{-7}$

---

*) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 159. S. 242 (1876).

**) Berechnet aus dem Leitvermögen einer 0,361%igen Lösung.

***) Nach *Kohlrausch* (s. I, § 8).

†) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6 (1879).

††) Auf dieselbe Weise bestimmt wie bei den Säuren, d. h. das Leitvermögen einer Lösung, die im Liter ein Grammäquivalent der Base enthält.

Barytwasser $\frac{1}{2} BaO_2H_2$	$137 \cdot 10^{-7}$ *)
Kalkwasser $\frac{1}{2} CaO_2H_2$	$134 \cdot 10^{-7}$ *)
Lithiumhydroxyd LiOH	$125 \cdot 10^{-7}$.

Gruppe II.

Ammoniumhydroxyd NH_4OH $0{,}84 \cdot 10^{-7}$.

Zum Vergleich seien an dieser Stelle auch die molekularen Leitfähigkeiten**) der Salze mitgeteilt, deren Verwendung wir später kennen lernen werden. Auch diese Zahlen sind den Arbeiten von *Kohlrausch* entnommen***).

Kaliumchlorid KCl	$\lambda = 911 \cdot 10^{-8}$
Ammoniumchlorid NH_4Cl	904 »
Natriumchlorid NaCl	698 »
Lithiumchlorid LiCl	590 »
Magnesiumchlorid $\frac{1}{2} MgCl_2$	593 »
Bariumchlorid $\frac{1}{2} BaCl_2$	658 »
Strontiumchlorid $\frac{1}{2} SrCl_2$	640 »
Calciumchlorid $\frac{1}{2} CaCl_2$	633 »
Kaliumbromid KBr	960 »
Kaliumjodid KJ	976 »
Ammoniumjodid NH_4J	973 »
Natriumjodid NaJ	729 »
Lithiumjodid LiJ	648 »
Kaliumcyanid KCN	938 »
Kaliumfluorid KF	676 » [16]
Kaliumnitrat KNO_3	754 »
Ammoniumnitrat NH_4NO_3	831 »
Natriumnitrat $NaNO_3$	615 »
Bariumnitrat $\frac{1}{2} BaN_2O_6$	528 »
Calciumnitrat $\frac{1}{2} CaN_2O_6$	541 »
Silbernitrat $AgNO_3$	632 »
Magnesiumnitrat $\frac{1}{2} MgN_2O_6$	546 »
Kupfernitrat $\frac{1}{2} CuN_2O_6$	512 »
Kaliumchlorat $KClO_3$	802 »
Kaliumacetat KCH_3COO	554 »

*) Diese Zahlen sind mit Hilfe der Tabellen 11 und 12 der erwähnten Abhandlung von *Kohlrausch* berechnet worden.
**) Siehe Anm. ††) auf der vorigen Seite.
***) Siehe Anm. † auf der vorigen Seite.

Natriumacetat $NaCH_3COO$	$389 \cdot 10^{-8}$
Kaliumsulfat $\frac{1}{2}K_2SO_4$	673 »
Ammoniumsulfat $\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	643 »
Natriumsulfat $\frac{1}{2}Na_2SO_4$	482 »
Lithiumsulfat $\frac{1}{2}Li_2SO_4$	389 »
Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}MgSO_4$	272 »
Zinksulfat $\frac{1}{2}ZnSO_4$	244 »
Kupfersulfat $\frac{1}{2}CuSO_4$	240 »
Kaliumcarbonat $\frac{1}{2}K_2CO_3$	669 »
Natriumcarbonat $\frac{1}{2}Na_2CO_3$	423 »
Kaliumoxalat $\frac{1}{2}K_2C_2O_4$	688 »
Prim. phosphors. Kalium KH_2PO_4	607 »
Kaliumbisulfat $KHSO_4$	1736 »

Da der absolute Wert des Aktivitätskoeffizienten bis jetzt nicht hat berechnet werden können, so habe ich diesen Koeffizienten nach Satz 22 gleich der molekularen Leitfähigkeit (λ) gesetzt. Dies steht außer für äußerst verdünnte Lösungen nicht vollkommen mit den Tatsachen in Einklang, aber es gilt näherungsweise auch für mittlere Verdünnungen.

Da wir bis jetzt keine Methode kennen, die den Einfluß des Molekulargewichtes und der inneren Reibung des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit in Rechnung zu ziehen gestattet, so ist diese Annäherung die einzig mögliche und mithin unvermeidlich. Für die folgende chemische Theorie sind in jedem Falle nur die relativen Werte der Aktivitätskoeffizienten nötig, weil sie nur in Gleichungen von der Form auftreten:

$$\alpha\,\delta \cdot f(x) = \beta\,\gamma\,\varphi(x) \quad \therefore \quad \frac{fx}{\varphi(x)} = \frac{\beta\,\gamma}{\alpha\,\delta},$$

wo α und β die Aktivitätskoeffizienten zweier Säuren, Basen oder Salze, und γ und δ die analogen Größen für zwei Salze sind.

[**17**] Ich gehe jetzt von der folgenden, vom chemischen Standpunkte vollkommen gerechtfertigten Definition aus:

Von zwei Säuren ist diejenige die stärkere, »die, wenn sie während derselben Zeit und unter denselben äußeren Umständen wie die äquivalente Menge der andern Säure auf das Äquivalentgewicht einer Base wirkt, sich des größeren Teils der Base bemächtigt.« *) [16]).

---

*) Siehe *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie. 3. Aufl. S. 435 (1883).

Außerdem will ich Satz 33 (s. unten § 9) vorwegnehmen, der später unabhängig davon bewiesen werden wird. Dieser Satz ergibt sich von selbst, wenn man die obigen Werte für die Säuren und Basen überblickt, und in der Tat hat er allein zur Aufstellung der vorliegenden chemischen Theorie geführt. Satz 33 lautet:

Eine Säure ist um so stärker, je größer ihr Aktivitätskoeffizient (molekulares Leitvermögen) ist. Dieser Satz gilt auch für Basen.

Ich begnüge mich hier damit, seine Richtigkeit zu prüfen an der Hand der Angaben, die *Berthelot* in seinem Werk: »Essai de mécanique chimique«, Bd. I macht. Zunächst bemerke ich, daß die Verdrängung einer Säure durch eine andere nie, wie *Berthelot* annimmt, vollkommen ist. Wenn aber die Säuren in bezug auf ihre Stärke sehr ungleich sind, so ist die Verdrängung so weitgehend, daß die thermischen Erscheinungen ein von einer vollkommenen Verdrängung nur wenig verschiedenes Resultat ergeben. Das genannte Werk enthält in dem Kapitel: »Déplacements réciproques des acides en géneral« die folgenden Angaben über die Säuren, deren Leitfähigkeit bekannt ist:

Zwischen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure findet »Teilung« statt, d. h. sie müssen als gleich stark betrachtet werden. Die obige Zusammenstellung beweist jedoch, daß die Schwefelsäure ein wenig schwächer sein muss als die beiden andern, die sichtlich gleich stark sind. **[18]** Auch die Zahlen von *Thomsen* über die »Avidität« der Säuren zeigen, daß die Avidität der Schwefelsäure geringer ist als die der beiden andern Säuren*). Ebenso stimmen die Zahlen von *Ostwald***) mit diesen Angaben gut überein. In dem genannten Kapitel sind die folgenden chemischen Vorgänge beschrieben.

---

*) Siehe *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen. Bd. 1. (1882).

**) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chemie (*Kolbe*). Bd. 23. S. 517 (1884).

HNO_3	verdrängt	CH_3COOH (Essigsäure)	aus	d.	Salz	$NaCH_3COO$	(s. S. 593)
ClH	»	CH_3COOH	»	»	»	$NaCH_3COO$	(s. S. 595)
HNO_3	»	CH_3COOH	»	»	»	$AgCH_3COO$	(s. S. 599)*)
HCl	»	H_3O_3B	»	»	»	$Na_2B_4O_7$	(s. S. 621)
HNO_3	»	CO_2 (Kohlensäure)	»	»	»	Na_2CO_3	} (s. S. 623)**)
CH_3COOH	»	CO_2	»	»	»	Na_2CO_3	} (s. S. 623)**)
H_2SO_4	»	CO_2	»	»	»	Na_2CO_3	} (s. S. 623)**)
HCl	»	$H_2C_2O_4$ (Oxalsäure)	»	»	»	$Na_2C_2O_4$	(s. S. 623, 648)
HNO_3	»	CO_2	»	»	»	$NaHCO_3$	(s. S. 624)
H_2SO_4	»	CH_3COOH	»	»	»	$NaCH_3COO$	(s. S. 633)
HNO_3	»	$H_2C_2O_4$	»	»	»	$Na_2C_2O_4$	(s. S. 648)
HCl	»	HCN	»	»	»	KCN	(s. S. 585)**)
$C_4H_6O_6$ (Weinsäure)	»	CH_3COOH	»	»	»	$NaCH_3COO$	(s. S. 634)
HCl	»	H_3PO_4	»	»	»	NaH_2PO_4	(s. S. 653)
H_3PO_4	»	CH_3COOH	»	»	»	$NaCH_3COO$	(s. S. 654)
H_2SO_4	»	$C_4H_6O_6$ (Weinsäure)	»	»	»	$Na_2C_2H_4O_6$	(s. S. 656)
$H_2C_2O_4$	»	$C_4H_6O_6$	»	»	»	$Na_2C_4H_4O_6$	(s. S. 657)
$H_2C_2O_4$	»	CH_3COOH	»	»	»	$NaCH_3COO$	(s. S. 655)
H_2SO_4	»	$H_2C_2O_4$	»	»	»	$Na_2C_2O_4$	(s. S. 655)

*) Obgleich das System heterogen ist.

**) Wenngleich die Kohlensäure und die Blausäure in die vorstehende Liste nicht eingeordnet sind, so weiß man genug über ihre Leitfähigkeit, um berechtigt zu sein, sie ein gutes Stück hinter die Essigsäure in die Nähe der Borsäure zu setzen. (Siehe *Kohlrausch*, l. c. S. 191 und die Arbeiten von *Hittorf*.)

In den drei letzten Fällen ist die Verdrängung infolge der Bildung von sauren Salzen sichtlich begrenzt (siehe unten § 10).

Alle diese Tatsachen sind ohne Ausnahme in voller Übereinstimmung mit Satz 33 und der obigen Tabelle, auf der die Säuren nach ihren Leitfähigkeiten geordnet sind. Wäre die Leitfähigkeit der andern Säuren bekannt, so würden zweifellos alle von *Berthelot* angegebenen Reaktionen durch Satz 33 vorauszusehen sein.

Ich will jetzt das Verhalten der Basen untersuchen. Nach allem, was man weiß, ist die Reihenfolge der Basen in bezug auf ihre Stärke dieselbe, wie auf der vorstehenden Tabelle. [19] Zwischen den fünf ersten, die nahezu gleich stark sind, werden die Reaktionen nach den *Berthollet*schen Gesetzen über die Massenwirkung und die Ausfällung verlaufen. Aber alle diese fünf Basen werden das Ammoniak verdrängen. Das Kapitel: »Sur les deplacements réciproques des bases« *) bildet eine vollkommene Bestätigung dieser Folgerungen.

Mithin glaube ich festgestellt zu haben, daß für Säuren und Basen galvanische Aktivität und chemische Aktivität parallel gehen, was auch durch die Versuche von *Gore* bestätigt wird; denn *Gore* hat gezeigt, daß die inaktive, nicht leitende, wasserfreie Salzsäure die Oxyde und die Carbonate der Alkalimetalle und der alkalischen Erden gar nicht oder nur sehr langsam angreift**).

Nach dem soeben Gesagten ist es klar, warum ich die Säuren und Basen der ersten Gruppe als starke und die Säuren und Basen der zweiten Gruppe als schwache bezeichnet habe.

§ 6. Doppelte Umsetzung.

Sind die Elektrolyte AB und CD in einem neutralen, d. h. inaktiven Lösungsmittel gelöst, so bewegen sich Kreisströme durch die Lösung, und es bilden sich die Stoffe AD und CB. Sind nun die Aktivitätskoeffizienten von AB, CD, AD und CB gleich groß, so werden alle vier Stoffe in gleicher Menge in der Lösung vorhanden sein, und zwar von jedem ein halbes Äquivalent, wenn anfangs von AB und CD je ein Äquivalent vorhanden war. Andernfalls wird sich ein Gleichgewicht einstellen, indem von jedem Stoffe während einer gewissen Zeit eine ebenso große Menge neu sich bildet wie zerstört wird.

*) Des oben zitierten Werkes von *Berthelot*.

**) *Hittorf*, Wied. Ann. Bd. 4 S. 142 (1878) (s. auch § 2).

Der Aktivitätskoeffizient eines Stoffes ist der Bruchteil desselben, der gleichzeitig an Kreisströmen teilnimmt. Ist also dieser Koeffizient für AB gleich α, und mögen sich m Äquivalente von AB in der Lösung befinden, so ist αm die Anzahl Äquivalente von AB, die im nämlichen Augenblicke an Kreisströmen teilnehmen.

Man kann sich den Vorgang der doppelten Umsetzung in folgender Weise vorstellen. Die Ionen der aktiven Molekeln drehen sich um einander. [20] Betrachtet man also die Molekel AB, so bewegt sich das Ion A mit einer gewissen Geschwindigkeit in der Nähe von B, bis A in die Nähe eines andern Anions B_1 kommt, worauf es B_1 folgt. Die Molekel AB besteht so lange, bis dies eintritt. Da nun die Leitfähigkeit des aktiven Teiles aller Salze die gleiche ist, d. h. also die relative Geschwindigkeit der Ionen nach *Kohlrausch* unabhängig von der Natur der Salze ist und nur von der Stromstärke abhängt, so liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Geschwindigkeit für alle Salze die gleiche ist, auch wenn die Stromstärke Null ist. Nehmen wir ferner an, daß die mittlere Entfernung zwischen A und B_1, die nötig ist, damit AB verläßt und sich mit B_1 verbindet, für alle B_1 unabhängig von ihrer Natur die gleiche sei*), so hat nach *Clausius* der mittlere Weg l, den A zwischen den Augenblicken durchläuft, in denen es mit den Ionen B und B_1 zusammentrifft, den Wert:

$$l = \frac{KV}{n},$$

wo K eine Konstante ist, und $\frac{n}{V}$ die Anzahl Anionen, die in der Volumeneinheit enthalten sind. Freilich hat *Clausius* diesen Beweis für den Fall gegeben, daß die Wege geradlinig sind, aber infolge der Voraussetzungen des Beweises gilt er auch, wenn der Weg eine gebrochene Linie oder von beliebiger Gestalt ist**). Nehmen wir der größeren Einfachheit wegen an,

---

*) Nach der Theorie der Gase scheint es ziemlich wahrscheinlich, daß eine derartige einfache Beziehung für die entsprechende Menge der Molekeln aller Gase besteht, da das Covolumen für alle Gase nahezu das gleiche ist (siehe *Jamin-Bouty*, Cours de Physique. Bd. 4. Heft 3. S. 103. 3. Aufl. Paris 1883).

**) *Clausius*, Abhdlgn. zur mech. Wärmetheorie. Bd. 2. S. 260; da der Beweis sehr einfach und überdies ein wenig lang ist, und da *Wüllner* denselben in seinem sehr verbreiteten Werke »Lehrb.

die Anionen seien alle unbeweglich. Nach dem Vorhergehenden ist die mittlere Bestanddauer einer Molekel AB:

$$t = \frac{l}{v} = \frac{KV}{nv},$$

wo v die mittlere Geschwindigkeit des Kations A ist. Mithin werden in der Zeiteinheit von m Molekeln AB der Bruchteil:

[21] $$\frac{m}{t} = \frac{m\,n\cdot v}{KV} = K_1\,\frac{m\cdot n}{V}$$

zerstört. Man kann $\frac{v}{K} = K_1$ setzen, wenn man in Betracht zieht, daß v nach dem Vorhergehenden für alle Salze*) konstant ist.

Nun haben aber tatsächlich auch die Anionen eine gewisse Beweglichkeit. Da jedoch die Geschwindigkeit für alle Anionen die gleiche ist, so hat dies keinen andern Einfluß, als daß die Konstante K_1 dadurch verändert wird, aber so, daß die Größe von K_1 für alle Salze dennoch die gleiche ist.

Auf die gleiche Weise beweist man, daß, wenn p die Anzahl der Kationen A und q die der Anionen B ist, die Anzahl der in der Zeiteinheit gebildeten Molekeln AB gleich

$$K_1\,\frac{p\,q}{V}$$

ist.

Mithin ist die Zahl der nach Verlauf der Zeiteinheit dazu gekommenen Molekeln AB, welche vorher nicht vorhanden waren, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der AB sich bildet, gleich:

$$\frac{K_1}{V}\,(p\,q - m\,n). \tag{1}$$

Wenn die im Vorstehenden angenommenen Hypothesen nur annäherungsweise gelten, so gilt das gleiche für die obigen Folgerungen. Daraus würde folgen, daß man die Zahlen p, q, m und n mit verschiedenen Faktoren multiplizieren müßte,

---

der Experimentalphysik. Bd. 3. S. 326. 3. Aufl. Leipzig 1875« sehr ausführlich auseinandersetzt, glaube ich mir eine nochmalige Wiedergabe ersparen zu können (siehe auch *Jamin-Bouty* l. c. Bd. 2. S. 159. 3. Aufl. Paris 1878).

*) Mit dem Ausdruck »Salz« ist hier jeder Elektrolyt gemeint.

wodurch jedoch die allgemeine Form der oben abgeleiteten Gleichungen nur wenig verändert würde. Dasselbe gilt von den Gleichungen, die ich später ableiten werde. Da es aber beim gegenwärtigen Stand der Wissenschaft unmöglich ist, die Richtigkeit der Hypothesen zu beweisen, sondern diese nur einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen, und da sie ferner die einfachsten sind, die man aufstellen kann, so will ich zeigen, daß die Folgerungen, die man aus ihnen ziehen kann, mit den durch die Erfahrung gefundenen Tatsachen übereinstimmen, die damit ihrerseits gewissermaßen erklärt werden. Wird man auch mit dem Fortschreiten der Wissenschaft die Hypothesen umgestalten, so werden doch die allgemeinen Sätze ebenso wie die daraus gezogenen Schlüsse bestehen bleiben.

[**22**] Haben wir nun vier miteinander vermischte Elektrolyte AB, AD, CB und CD, und sei die Zahl der in einem bestimmten Augenblick vorhandenen Äquivalente m, q, p und n, und seien die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten α, β, γ und δ, so wird nach dem Vorhergehenden die Reaktionsgeschwindigkeit sein:

$$\frac{K_1}{V}\left\{(m\alpha + q\beta)\;(m\alpha + p\gamma) - m\alpha\,(m\alpha + q\beta + p\gamma + n\delta)\right\},$$

diese Formel läßt sich in die folgende umformen:

$$\frac{K_1}{V}\,(q\beta \cdot p\gamma - m\alpha \cdot n\delta)\,. \tag{1}$$

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null ist. Setzt man daher $m = 1$, und die vom Stoff AB umgewandelte Menge gleich x, so enthält der schließliche Gleichgewichtszustand $(1-x)$, $(n-x)$, $(q+x)$ und $(p+x)$ Äquivalente der Stoffe AB, CD, AD und CB. Die Gleichung für das Gleichgewicht lautet also:

$$(1-x)\,(n-x)\,\alpha\,\delta = (p+x)\,(q+x)\,\beta\,\gamma\,. \tag{2}$$

Diese Formel geht in die folgende über:

$$(1-x)\,(n-x)\,\alpha\,\delta = x^2\beta\,\gamma\,, \tag{2a}$$

wenn p und q gleich Null sind, ein Fall, der bei den Versuchen häufig vorkommt[17]).

Führen wir nun folgende Definition ein:

Von den vier Elektrolyten AB, CD, AD und CB, die alle möglichen Kombinationen der positiven Ionen A und C und

der negativen Ionen B und D darstellen, werden die Elektrolyte AB und CD einerseits und AD und CB andrerseits, die kein gemeinsames Ion haben, Zusammengehörige genannt, und die Elektrolyte, die ein gemeinsames Ion haben (z. B. AB und AD oder AB und CB) heißen Entgegengesetzte Salze. Die Gleichung (2) drückt augenscheinlich aus, daß zwischen einem System von zwei Konjugierten AB und CD und dem System ihrer Entgegengesetzten AD und CB, die ihrerseits konjugiert sind, ein Gleichgewicht sich einstellt. Aus dem ersten System bildet sich das zweite und umgekehrt; Gleichgewicht tritt ein, sobald die Anzahl der Kreisströme, an denen jedes der beiden Systeme teilnimmt, einander gleich wird. [**23**] Dies ist der eigentliche Sinn der Gleichung (2). Diese Gleichung zeigt sofort:

23. Sobald die relativen Mengen der Ionen A, B, C, D gegeben sind, ist das Endresultat das gleiche, ob sie nun in der Form der Elektrolyte AB und CD oder in der Form der Elektrolyte AD und CB hinzugefügt worden sind[18]).

Dieser Satz ist so einleuchtend, daß man seine Richtigkeit ohne jeden Beweis einsehen kann. Überdies ist er durch die Arbeiten von *Guldberg* und *Waage* und *Ostwald* bestätigt worden.

Aus Gleichung (2) erhält man folgende Lösung für x:

$$x = -\tfrac{1}{2}\frac{\alpha\delta(n+1)+\beta\gamma(p+q)}{\beta\gamma-\alpha\delta} \pm$$

$$\sqrt{\left(\frac{\alpha\delta(n+1)+\beta\gamma(p+q)}{2(\beta\gamma-\alpha\delta)}\right)^2+\frac{\alpha\delta\cdot n-\beta\gamma\cdot pq}{\beta\gamma-\alpha\delta}}\,; \quad (3)$$

sie geht, wenn $p = q = 0$, in die folgende Form über:

$$x = -\tfrac{1}{2}\frac{\alpha\delta(n+1)}{\beta\gamma-\alpha\delta} \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}\left(\frac{\alpha\delta(n+1)}{\beta\gamma-\alpha\delta}\right)^2+\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma-\alpha\delta}n}. \quad (3\text{a})$$

Die Zahlen α, β, γ, δ, n, p, q, $(1-x)$, $(n-x)$, $(p+x)$, und $(q+x)$ sind durchaus positive Größen; erstens infolge der Definition in § 2 und ferner, weil n, p, q usw. die Anzahl der Äquivalente ausdrücken.

Das Vorzeichen der Wurzel ist immer dadurch bestimmt, daß es das gleiche ist wie das des Ausdrucks

$$\frac{\alpha\delta(n+1)+\beta\gamma(p+q)}{\beta\gamma-\alpha\delta},$$

d. h. also gleich dem Vorzeichen von $\beta\gamma - \alpha\delta$. Eine andere Annahme würde zu Widersprüchen führen*).

---

*) Die Wurzel in Gleichung (3) kann nie imaginär werden, denn wäre das der Fall, so müßte der zweite Term unter dem Wurzelzeichen negativ und größer als der erste durchaus positive Term werden. Das könnte in den beiden folgenden Fällen eintreten: 1. wenn $\alpha\delta < \beta\gamma$ und gleichzeitig $\alpha\delta n < \beta\gamma p q$, 2. wenn $\alpha\delta > \beta\gamma$ und gleichzeitig $\alpha\delta n > \beta\gamma p q$. Im ersten Falle wird, wenn man den Nenner des zweiten Gliedes unter der Wurzel gleich dem des ersten macht, der Zähler des zweiten gleich $4(\beta\gamma - \alpha\delta)(n\alpha\delta) + 4\alpha\delta \cdot \beta\gamma q p - 4\beta^2\gamma^2 p q$, wobei $-4\beta^2\gamma^2 p q$ der einzige negative Term ist. Aber es ist $4\beta^2\gamma^2 q p \leqq (q+p)^2\beta^2\gamma^2$, welcher Ausdruck im ersten Gliede unter der Wurzel vorkommt; denn pq hat seinen größten Wert, wenn $p + q =$ konst wie im vorliegenden Falle, für $p = q$, da dann $4pq = (q+p)^2$; folglich ist $4pq \leqq (p+q)^2$. Alle anderen Glieder unter der Wurzel sind positiv, die Wurzel kann also in diesem Falle nicht imaginär sein. Im zweiten Falle kann man ebenso beweisen, daß die einzige negative Größe unter dem Wurzelzeichen $4(\alpha\delta)^2 n \leqq (n+1)^2\alpha^2\delta^2$ ist, ein Ausdruck, der mit positivem Vorzeichen unter demselben Wurzelzeichen vorkommt. Mithin kann auch in diesem Falle die Wurzel nicht imaginär werden. Die Wurzel ist also immer reell.

Ich will nun zeigen, daß die Wurzel dasselbe Vorzeichen wie der Ausdruck $(\beta\gamma - \alpha\delta)$ hat. Wir werden die drei Fälle getrennt voneinander behandeln:

1. x ist positiv $(x > 0)$. Ebenso $(1 - x) > 0$, $(n - x) > 0$.

   a) $\beta\gamma - \alpha\delta < 0$.

   α) $n > 1$; $x < 1$. Nach Gleichung (3) ist

   $$x > \left(\frac{(n+1)\alpha\delta}{2\alpha\delta} \pm \sqrt{}\right)$$

   weil $\beta\gamma > 0$, $p > 0$ und $q > 0$. Da nun $n > 1$, so ist $x > (1 + \sqrt{})$, daraus folgt, daß, wenn $x < 1$ ist, man das $(-)$ Zeichen vor die Wurzel setzen muß.

   β) $1 > n$; $x < n$. Auf dieselbe Weise wie oben findet man, daß $x > (n \pm \sqrt{})$. Da $x < n$, so muß auch in diesem Falle vor der Wurzel das negative Zeichen stehen.

   b) $(\beta\gamma - \alpha\delta) > 0$. In diesem Falle ist infolge (3) x gleich einer negativen Größe $\pm \sqrt{}$, aber da vorausgesetzt ist, daß $x > 0$, so muß die Wurzel ein positives Vorzeichen haben.

2. x ist negativ $(x < 0)$. Die Ungleichungen $(1 - x) > 0$ und $(n - x) > 0$ sind dann von selbst richtig. Man muß vielmehr die Ungleichungen $(q + x) > 0$, $(p + x) > 0$ anwenden. Ist $p < q$, so muß der absolute Wert $|x|$ von x kleiner als p sein.

   a) $(\beta\gamma - \alpha\delta) < 0$. In diesem Falle ist nach Gleichung (3) x gleich einer positiven Größe $\pm \sqrt{}$. Wir müssen mithin das negative Zeichen wählen, damit x, wie vorausgesetzt, negativ ist.

[24] Ist $\beta\gamma = \alpha\delta$, so ist sowohl Gleichung (3) wie (3a) hinfällig. In diesem Falle reduziert sich Gleichung (2) auf die Form:

$$(1-x)(n-x) = (q+x)(p+x), \quad x = \frac{n-pq}{q+p+n+1}. \tag{3 b}$$

Mithin ist x immer vollständig und eindeutig bestimmt. Durch Differentiation der Formel (2) erhält man:

$$-\frac{dx}{1-x} + \frac{dn-dx}{n-x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} = \frac{dq+dx}{q+x} + \frac{dp+dx}{p+x} + \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma}$$

oder:

$$dx\left(\frac{1}{q+x} + \frac{1}{p+x} + \frac{1}{1-x} + \frac{1}{n-x}\right)$$
$$= \frac{dn}{n-x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} - \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma} - \frac{dq}{q+x} - \frac{dp}{p+x}, \tag{4}$$

wovon die folgende Gleichung ein Spezialfall ($q = 0$; $p = 0$) ist:

$$dx\left(\frac{2}{x} + \frac{1}{1-x} + \frac{1}{n-x}\right) = \frac{dn}{n-x} + \frac{d(\alpha\delta)}{\alpha\delta} - \frac{d(\beta\gamma)}{\beta\gamma}. \tag{4a}$$

[25] Sind nun α, β, γ, δ Aktivitätskoeffizienten der vier Stoffe AB, AD, CB und CD, und ist das Produkt $\alpha\delta$ der Koeffizienten zweier zusammengehöriger Stoffe bedeutend größer als das Produkt $\beta\gamma$ der entgegengesetzten, so stellt dies einen sehr wichtigen Fall dar, der bei dem Gleichgewicht zwischen den vier Stoffen: Säure, Base, Salz und Wasser verwirklicht ist. Aus Formel (2) folgt, daß, wenn die Mengen von Säure, Base und Wasser, die in der Mischung vorhanden sind, 1, n- und p-Äquivalente betragen und sich x-Äquivalente Salz und Wasser bilden, die Gleichung besteht:

---

b) $\beta\gamma - \alpha\delta > 0$. In diesem Falle beweist man wie in 1a, daß $x =$ einer negativen Größe ist, deren absoluter Wert größer als p ist $\pm\sqrt{\ }$. Mithin muß das positive Vorzeichen der Wurzel gelten, damit die Ungleichung $x < p$ besteht.

Man muß also im Falle 1a und 2a der Wurzel das Vorzeichen $-$ geben und in den Fällen 1b und 2b das Vorzeichen $+$.

Wenn also $\beta\gamma - \alpha\delta < 0$, so hat die Wurzel das negative Vorzeichen, wenn im Gegenteil $\beta\gamma - \alpha\delta > 0$, so hat sie das positive Vorzeichen.

Das fällt augenscheinlich mit der Regel zusammen, die oben für das Vorzeichen der Wurzel abgeleitet wurde.



$$(p+x)x = \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}(1-x)(n-x). \tag{5}$$

Für die starken Säuren und Basen ist $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ eine sich auf mehrere Millionen belaufende Zahl. Nach dem Vorhergehenden ist x immer < 1 und $< n$, mithin muß, damit die Gleichung erfüllt ist, $(1-x)$ $(n-x)$ eine sehr kleine Zahl sein*), d. h. x muß nahezu gleich 1 sein (wenn $n > 1$) oder gleich n (wenn $1 > n$).

24. Mischt man eine starke Säure mit einer starken Base, so vereinigen sie sich zum größten Teil zu einem Salz, so daß die Menge (in Äquivalenten) des sich bildenden Salzes nur wenig kleiner ist als die ursprüngliche Menge des Hydrates, von dem man die kleinere Menge hinzugefügt hat.

Dies zeigt sich am deutlichsten, wenn man einige Zahlenbeispiele durchrechnet. Zu diesem Zwecke habe ich Rechnungen über die Mischungen von einerseits einer starken Base (Natronlauge) mit einer starken Säure (Salpetersäure) und anderseits einer schwachen Base (Ammoniak) mit einer schwachen Säure (Borsäure) durchgeführt. Die benutzten Zahlen sind dem vorigen Paragraphen entnommen, und es wurde angenommen, die molekulare Leitfähigkeit von Ammoniumborat sei gleich der von Ammoniumcarbonat, was annähernd richtig sein wird. So habe ich berechnet, daß, wenn man 1 Äquivalent Säure mit n Äquivalenten Base in 100 Äquivalenten Wasser miteinander mischt, sich folgende Mengen Salz bilden.

1 Äquiv. HNO_3 und n Äquiv. NaOH,

n	x
$n = \frac{1}{2}$	$x = 0{,}4999981$
1	0,998659
2	0,999998

1 Äquiv. Borsäure**) und n Äquiv. Ammoniak.

n	x
$n = \frac{1}{2}$	$x = 0{,}245$
1	0,404
2	0,634
3	0,741.

[26] Das soeben Gesagte bezieht sich speziell auf die Bildung von Salzen einer starken Base und einer starken Säure, auch wenn die an der Reaktion teilnehmende Wassermenge sehr beträchtlich ist. Aus dem obigen Beispiel — Bildung von $NaNO_3$ —

*) Wenn p nicht außerordentlich groß ist.

**) Hier ist die Borsäure H_3O_3B als einbasisch angenommen (nach *Thomsen*).

und dem Satz 24 ziehe ich den für die Salze starker Basen und starker Säuren gültigen Schluß:

25. Fügt man zu einer starken Säure eine starke Base, so ist die Menge des sich bildenden Salzes der Menge der hinzugefügten Base deutlich proportional, bis die Säure gesättigt ist; dann hört die Bildung des Salzes auf.

Ein ganz anderes Bild zeigen die für die Bildung eines Salzes aus schwachen Bestandteilen berechneten Zahlen, wie beim Ammoniumborat. In diesem Fall ist $\frac{\alpha \delta}{\beta \gamma}$ nicht so außerordentlich groß, so daß für einigermaßen große Mengen Wasser p einer der Ausdrücke $(1 - x)$ und $(n - x)$ der Gleichung (5) nicht Null zu werden braucht, d. h., obgleich Säure im Überschuß vorhanden ist, sind noch merkliche Mengen freier Base da und umgekehrt. Auf diesen Fall wollen wir die Gleichung (4) anwenden und annehmen, alle darin enthaltenen Größen außer x und n seien Konstanten, und die ursprüngliche Salzmenge q sei Null. Das ist in den erwähnten Fällen genau der Fall. Dann ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{dn - dx}{n - x} = \frac{dx}{1 - x} + \frac{dx}{p + x} + \frac{dx}{x};$$

die Differentiation nach x ergibt:

$$\frac{\frac{d^2 n}{dx^2}}{n - x} = \frac{\left(\frac{dn}{dx} - 1\right)^2}{(n - x)^2} + \frac{1}{(1 - x)^2} - \frac{1}{(p + x)^2} - \frac{1}{x^2},$$

oder wenn man

$$\left(\frac{\frac{dn}{dx} - 1}{n - x}\right)^2$$

durch seinen aus der ersten Gleichung erhaltenen Wert ersetzt, so folgt

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = (n - x)\left\{\frac{2}{(1 - x)^2} + \frac{2}{(1 - x)(p + x)} + \frac{2}{x(1 - x)} + \frac{2}{x(p + x)}\right\};$$

da x, $(n - x)$, $(1 - x)$ und $(p + x)$ durchaus positive Größen sind, so muß

$$\frac{d^2 n}{dx^2} > 0 \text{ sein.}$$

Das läßt sich folgendermaßen in Worten ausdrücken:

26. Fügt man eine schwache Base zu einer schwachen Säure oder umgekehrt, so ist zur Bildung einer bestimmten Menge dx des Salzes eine um so größere Menge dn der Base nötig, je mehr Salz sich schon gebildet hat.

Überdies zeigt Gleichung (4), daß, wenn $n > 1$, der Faktor von dx auf der linken Seite nicht sehr groß ist, da $1 - x$ merklich von Null verschieden ist; also ist $\frac{dx}{dn}$ entschieden positiv, auch für $n > 1$; das bedeutet:

27. Wenn man eine schwache Base zu einer schwachen Säure hinzufügt oder umgekehrt, so schreitet die Salzbildung noch merklich fort, selbst wenn die Anzahl der Äquivalente des hinzugefügten Stoffes schon größer ist als die des andern.

Die für Borsäure und Ammoniak berechneten Zahlen zeigen die Eigenschaften der Salzbildung aus schwachen Säuren und Basen sehr deutlich. Es gibt zwischen den beiden angegebenen Beispielen eine Menge Übergänge, die eintreten, wenn man eine starke Säure mit einer schwachen Base mischt und umgekehrt. Alles hängt von der Größe des Faktors $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ der rechten Seite von Gleichung (5) ab und von der größeren oder geringeren Menge p des anwesenden Wassers. Die oben abgeleiteten Gesetze waren den Chemikern schon lange bekannt. Sie sind fundamental und gelten für die meisten Reaktionen, nämlich für alle Reaktionen von Elektrolyten.

Wenn der Faktor $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ in Gleichung (5) eine genügend kleine Zahl ist, wie das wahrscheinlich bei den Alkoholaten der Fall ist*), so ist die Menge des gebildeten Salzes nahezu gleich Null. Mischt man also Alkohol und irgend eine Base, so bildet sich nur sehr wenig Alkoholat. [28] Nach Gesetz 23 hängt aber das schließliche Gleichgewicht nur von den relativen Mengen der beteiligten Ionen ab. Fügt man also Wasser zu einem Alkoholat hinzu, so wird dieses zerstört, und es bildet

*) Nach allen Autoren ist Alkohol ein viel schlechterer Leiter der Elektrizität als Wasser. Dagegen ist die Leitfähigkeit der Alkoholate mit der der Hydrate vergleichbar (siehe meine Arbeit über die Leitfähigkeit der alkoholischen Lösungen).

sich Alkohol und Hydrat. Hier sind die Rollen vertauscht; das Wasser ist eine stärkere Säure als der Alkohol, mithin muß das Wasser den Alkohol zum größten Teil verdrängen, wie die Salpetersäure das Wasser eines Hydrates verdrängt; das steht in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Aus allen diesen Fällen geht hervor, daß man das Wasser als eine Säure betrachten muß, oder wenn man will als eine Base, die gleich den andern Säuren (oder Basen) am Gleichgewicht teilnimmt[20]).

Da nach Gleichung (4) $\frac{dx}{dq}$ stets negativ ist, so muß die Gegenwart eines Salzes q immer der Bildung dieses selben Salzes entgegenwirken, wie auch das Wasser sich verhalten möge. Jedoch ist die bei den Reaktionen vorhandene Salzmenge im allgemeinen so klein, daß dieser Einfluß unmerklich wird.

§ 7. Wichtige Fälle der doppelten Umsetzung.

Aus den vereinfachten, durch ein »*a*« bezeichneten Formeln lassen sich einige wichtige Sätze ableiten. Aus der Formel (2a):

$$(1-x)(n-x)\alpha\delta = x^2\beta\gamma,$$

findet man mit Hilfe einer Überlegung analog der, die dem Satz 24 vorangeht, daß sich beim Vermischen von AB und CD die Stoffe AD und CB bilden, und zwar in einem um so größeren Maße, je größer der Quotient $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ ist.

Infolge der Gleichung (4a) ist $\frac{dx}{dn}$ immer positiv, also:

28. Je mehr man von einem Stoffe zu einem Gleichgewicht hinzufügt, desto mehr bildet sich von den entgegengesetzten Stoffen.

Ist also dieser Stoff das Wasser, das man zu einem Salz hinzufügt, so folgt daraus sofort:

29. Jedes in Wasser gelöste Salz zersetzt sich teilweise in Säure und Base. Die Menge dieser Zersetzungsprodukte ist um so beträchtlicher, je schwächer Säure und Base sind, und je größer die Menge des Wassers ist.

[**29**] Seien α und δ die Aktivitätskoeffizienten des Salzes und des Wassers, β und γ die analogen Größen in bezug auf

Säure und Base, so ist in den meisten Fällen $\alpha\delta$ bedeutend kleiner als $\beta\gamma$; also kann man für kleine n (im Falle starker Säuren und starker Basen gilt dies noch für n-Werte, die 10 000 erreichen), in der Formel (3a) den Term $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta}(n+1)$ im Verhältnis zur Wurzel vernachlässigen und mithin näherungsweise setzen:

$$x = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} n}. \tag{6}$$

Ist dagegen n sehr groß, so kann man die Wurzel in der Form schreiben:

$$\sqrt{\left(1 + \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} \cdot \frac{(n+1)}{2}\right)^2 - \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} - 1},$$

und der Ausdruck für x reduziert sich annähernd auf die Form:

$$x = -\tfrac{1}{2}\frac{\alpha\delta(n+1)}{\beta\gamma - \alpha\delta} + \left(1 + \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} \cdot \frac{n+1}{2}\right)$$

$$\cdot \left\{1 - \tfrac{1}{2}\frac{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} + 1}{\left(1 + \frac{\alpha\delta}{\beta\gamma - \alpha\delta} \cdot \frac{n+1}{2}\right)^2}\right\}$$

oder:

$$x = 1 - \tfrac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\beta\gamma - \alpha\delta\left(\frac{n-1}{2}\right)} = 1 \text{ (angenähert).} \tag{7}$$

Die beiden Formeln (6) und (7) sagen aus:

30. Bei einer nicht sehr beträchtlichen Verdünnung ist die Menge des gespaltenen Salzes (annähernd) proportional der Quadratwurzel aus der Menge des lösenden Wassers.

31. Ein Salz spaltet sich vollständig, wenn die Menge des lösenden Wassers unendlich groß ist.

Was hier vom Wasser gesagt ist, kann sich augenscheinlich auch auf jedes andere elektrolytische Lösungsmittel beziehen.

Über diesen Gegenstand — die Spaltung der Salze durch das Wasser — liest man in dem oben angeführten Werke von *Berthelot* folgendes (l. c. S. 199): Die Zersetzung der Salze schwacher Säuren durch Wasser verläuft nicht immer in gleicher Weise. Manchmal nimmt sie nach und nach zu, entweder unbegrenzt mit der Wassermenge oder einer gewissen Grenze zustrebend. [**30**] Manchmal dagegen wird die Zersetzung des Neutralsalzes fast vollständig durch die ersten Mengen des hinzugefügten Wassers erreicht«.

Daraus folgt: 1. die Salze starker Säuren (mit starken Basen) sind nicht gespalten. Nach Satz 30 müßten sie es aber sein. Das Beispiel des vorigen Paragraphen zeigt jedoch, daß das Salz $NaNO_3$ durch 100 Äquivalente Wasser nur zu 0,13 % gespalten wird. Solche Mengen können durch keine thermische Methode — und solche hat *Berthelot* angewandt — beobachtet werden. Darin liegt der Grund für die Behauptung, daß diese Salze überhaupt nicht zersetzt seien. Nichtsdestoweniger ist es sehr wenig wissenschaftlich, anzunehmen, daß einige Salze zersetzt werden und einige garnicht, anstatt anzunehmen, daß die tatsächlich vorhandene Zersetzung nicht wahrnehmbar sei; ein Schluß, zu dem *Berthelot* an einigen Stellen des genannten Werkes zu neigen scheint.

Im Gegensatz dazu werden die Salze der starken Säuren mit schwachen Basen beträchtlich durch Wasser zersetzt. Hierher gehören die Ammoniumsalze. Das genannte Werk von *Berthelot* enthält eine Menge Beispiele hierfür.

2. Die Salze schwacher Säuren werden merklich zersetzt, z. B. das Ammoniumborat durch 100 Äquivalente Wasser zu 59,6 %. Solche Mengen sind durch thermische Methoden gut nachweisbar. Nach dem oben Gesagten soll jedoch die Zersetzung unbegrenzt sein. *Berthelot* fand in gewissen Fällen nur eine begrenzte Zersetzung, da die thermischen Methoden nur eine Anwendung von 1000 Äquivalenten Wasser gestatten, und weil die Zersetzung von Anfang an proportional der Wurzel aus der Menge des hinzugefügten Wassers ist, wodurch die erste Dosis einen dreimal so großen Effekt hervorruft als die drei folgenden usw.

3. Was die Salze betrifft, deren Zersetzung durch die zuerst hinzugefügten Wassermengen fast vollständig erreicht wird, so sind dies solche, für die $\beta\gamma < \alpha\delta$ ist (z. B. Alkoholate). [**31**] Über diese Salze habe ich im vorigen Paragraphen das Nötige gesagt. Es ist nicht nötig, auf die Wichtigkeit von

Satz 29 für die Chemie, besonders für die physiologische Chemie, hinzuweisen, da *Berthelot* dies schon mit großem Nachdruck getan hat. Dennoch gibt er nicht zu, daß der Satz von der Zersetzung der Salze durch Wasser allgemein gilt. Ich will nur eine einzige Anwendung erwähnen. Es war immer schwer, die Anwesenheit der Salzsäure im Magen sowie den Grund für die Alkalität des Blutes anzugeben[21]). Da man jetzt weiß, daß die Chloride — besonders NaCl —, die dem Körper in großen Mengen zugeführt werden, in verdünnten Lösungen zum Teil gespalten sind, so genügt zur Erklärung der oben erwähnten Tatsache die Annahme, daß die Base NaOH in größerem Maße als die Salzsäure durch Osmose usw. fortgeführt wird. Eine analoge Anwendung des Satzes 29 kann in anderen ähnlichen Fällen möglich sein*).

Wie ich oben (s. Anm. zu § 3) bemerkt habe, kann man gegen die Hypothese von *Clausius*, *Williamson* und ebenso gegen jede andere Theorie der Elektrolyse**) einwenden, daß die Ionen, während sie durch das Lösungsmittel wandern, auf dieses chemisch einwirken müßten. *Hittorf* hat den Versuch gemacht, diese Schwierigkeit zu beseitigen***). Er weist auf die große Geschwindigkeit hin, mit der die Ionen das Lösungsmittel durchkreuzen, und darauf, daß sie der Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen ausgesetzt sind. Diese beiden Umstände sollen begreiflich machen, warum die Ionen vom Lösungsmittel nicht angegriffen werden. Schon eine oberflächliche Betrachtung zeigt aber, daß diese Erklärungsversuche sehr wenig befriedigen können. Was den ersten Grund betrifft, so ist *Kohlrausch*†) zu dem Schluß gekommen, daß die Geschwindigkeit der Ionen mit der einer Kaliumkugel nicht verglichen werden kann, die auf Wasser hin und her schwimmt. Wenn z. B. die elektromotorische Kraft von 1 Volt auf eine sehr verdünnte KCl-Lösung wirkt, die eine Länge von 1 mm hat, so haben die Ionen nur eine Geschwindigkeit von $^1/_{20}$ mm

*) Auf meine Anfrage über den Wert dieser Erklärung antwortete mir Herr *Hammersten*, Professor an der Universität Upsala, daß die hier entwickelte Theorie für die physiologische Chemie vorteilhaft wäre. Ich spreche für diese wichtige Auskunft hiermit meinen aufrichtigen Dank aus.

**) Siehe *Wüllner*, Kompendium der Physik. Bd. 2. S. 522 (1879).

***) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 103. S. 16 (1858).

†) *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6. S. 199 ff. (1879).

pro Sekunde. [32] In Wirklichkeit sind die Geschwindigkeiten infolge der großen Dimensionen der Flüssigkeitssäule, die der Strom durchläuft, viel kleiner. Nimmt man anderseits eine Anziehung zwischen den positiven und negativen Ionen an, so ist es schwer einzusehen, wie diese verhindern könnte, daß die Ionen durch das Lösungsmittel angegriffen werden. Überdies ist diese Anschauungsweise unvereinbar mit der ganz sicher gestellten Tatsache, daß die Menge an zersetzten Elektrolyten der Stromstärke proportional ist (s. oben S. 68).

Wir haben soeben gesehen, wie gering der Einfluß des Lösungsmittels ist, wenn es sich um Salze starker Säuren und starker Basen handelt, selbst wenn dasselbe in sehr beträchtlicher Menge vorhanden ist*). Trotzdem folgt ein solcher aus einer Theorie, die von der Hypothese von *Clausius* und *Williamson* ausgeht. Ob eine Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen wird oder nicht, macht in bezug auf die Bewegung der Ionen nur den Unterschied, daß ihr Weg ein wenig verändert wird; aber das Verhältnis der Ionen zum Lösungsmittel bleibt dasselbe[22]).

Die allen andern elektrolytischen Theorien anhaftende Schwierigkeit, nämlich, daß eine chemische Reaktion zwischen Lösungsmittel und Ionen stattfinden muß, verschwindet also bei Annahme der *Clausius-Williamson*schen Hypothese sofort, sobald man ihr die hier angegebenen theoretischen Entwicklungen hinzufügt.

§ 8. Kompliziertere Gleichgewichte.

Im allgemeinen ist der Fall, daß nur vier Elektrolyte an einem chemischen Gleichgewichte teilnehmen, ziemlich selten, der häufigere Fall ist der, daß sechs oder neun Elektrolyte aufeinander einwirken. Es bietet jedoch keine Schwierigkeit, die allgemeinen Gleichungen aufzustellen, für ein System von $n\nu$ Elektrolyten, die aus ν positiven und n negativen Ionen zusammengesetzt sind. [33] Diese Elektrolyte seien die folgenden:

---

*) Offenbar hat man in den Berechnungen den Betrag der Aktivität des Wassers übersehen; im Vergleich mit der der andern in einer Salzlösung vorhandenen Elektrolyte ist sie nur unbedeutend. Bringt man jedoch Kalium mit Wasser zusammen, so ist kein anderer Elektrolyt vorhanden, und mithin macht sich die Kleinheit der Aktivität des Wassers nicht bemerkbar.

$$
\begin{array}{cccccc}
I_1 \; J_1 & I_1 \; J_2 & I_1 \; J_3 & \cdots\cdots & I_1 \; J_{n-1} & I_1 \; J_n \\
I_2 \; J_1 & I_2 \; J_2 & I_2 \; J_3 & \cdots\cdots & I_2 \; J_{n-1} & I_2 \; J_n \\
I_3 \; J_1 & I_3 \; J_2 & I_3 \; J_3 & \cdots\cdots & I_3 \; J_{n-1} & I_3 \; J_n \; . \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
I_{\nu-1} J_1 & I_{\nu-1} J_2 & I_{\nu-1} J_3 & \cdots\cdots & I_{\nu-1} J_{n-1} & I_{\nu-1} J_n \\
I_\nu \; J_1 & I_\nu \; J_2 & I_\nu \; J_3 & \cdots\cdots & I_\nu \; J_{n-1} & I_\nu \; J_n \; .
\end{array}
$$

Ihre Aktivitätskoeffizienten:

$$
\begin{array}{cccccc}
a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & a_1^{(3)} & \cdots\cdots & a_1^{(n-1)} & a_1^{(n)} \\
a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & a_1^{(3)} & \cdots\cdots & a_2^{(n-1)} & a_2^{(n)} \\
a_3^{(1)} & a_3^{(2)} & a_3^{(3)} & \cdots\cdots & a_3^{(n-1)} & a_3^{(n)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
a_{\nu-1}^{(1)} & a_{\nu-1}^{(2)} & a_{\nu-1}^{(3)} & \cdots\cdots & a_{\nu-1}^{(n-1)} & a_{\nu-1}^{(n)} \\
a_\nu^{(1)} & a_\nu^{(2)} & a_\nu^{(3)} & \cdots\cdots & a_\nu^{(n-1)} & a_\nu^{(n)} \; .
\end{array}
$$

Es seien ferner die Anzahl der von Anfang an in der Lösung befindlichen Äquivalente:

$$
\begin{array}{cccccc}
m_1^{(1)} & m_1^{(2)} & m_1^{(3)} & \cdots\cdots & m_1^{(n-1)} & m_1^{(n)} \\
m_2^{(1)} & m_2^{(2)} & m_2^{(3)} & \cdots\cdots & m_2^{(n-1)} & m_2^{(n)} \\
m_3^{(1)} & m_3^{(2)} & m_3^{(3)} & \cdots\cdots & m_3^{(n-1} & m_3^{(n)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
m_{\nu-1}^{(1)} & m_{\nu-1}^{(2)} & m_{\nu-1}^{(3)} & \cdots\cdots & m_{\nu-1}^{(n-1)} & m_{\nu-1}^{(n)} \\
m_\nu^{(1)} & m_\nu^{(2)} & m_\nu^{(3)} & \cdots\cdots & m_\nu^{(n-1)} & m_\nu^{(n)}
\end{array}
\qquad [34]
$$

und die Anzahl Äquivalente derselben Elektrolyte, die sich bei erreichtem Gleichgewicht neu gebildet haben:

$$
\begin{array}{cccccc}
x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} & \cdots\cdots & x_1^{(n-1} & x_1^{(n)} \\
x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_2^{(3)} & \cdots\cdots & x_2^{(n-1} & x_2^{(n)} \\
x_3^{(1)} & x_3^{(2)} & x_3^{(3)} & \cdots\cdots & x_3^{(n-1)} & x_3^{(n)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
x_{\nu-1}^{(1)} & x_{\nu-1}^{(2)} & x_{\nu-1}^{(3)} & \cdots\cdots & x_{\nu-1}^{(n-1)} & x_{\nu-1}^{(n)} \\
x_\nu^{(1)} & x_\nu^{(2)} & x_\nu^{(3)} & \cdots\cdots & x_\nu^{(n-1} & x_\nu^{(n)} \; .
\end{array}
$$

Ich nenne ferner die Größe $a_p^{(q)}(m_p^{(q)}+x_p^{(q)})=r_p^{(q)}$ **die aktive Masse** des Elektrolyten $I_p I_q$, die schließlich beim Gleichgewicht vorhanden ist. Wie oben in § 6 findet man dann Gleichungen, die der Gleichung (1) des § 6 entsprechen. Wenn wir das Schema haben:

$$\begin{array}{cccccc}
r_1^{(1)} & r_1^{(2)} & r_1^{(3)} & \cdots\cdots & r_1^{(n-1)} & r_1^{(n)} \\
r_2^{(1)} & r_2^{(2)} & r_2^{(3)} & \cdots\cdots & r_2^{(n-1)} & r_2^{(n)} \\
r_3^{(1)} & r_3^{(2)} & r_3^{(3)} & \cdots\cdots & r_3^{(n-1)} & r_3^{(n)} \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\
r_{p-1}^{(1)} & r_{(\nu-1)}^{(2)} & r_{(\nu-1)}^{(3)} & \cdots\cdots & r_{(\nu-1)}^{(n-1)} & r_{(\nu-1)}^{(n)} \\
r_\nu^{(1)} & r_\nu^{(2)} & r_\nu^{(3)} & \cdots\cdots & r_\nu^{(n-1)} & r_\nu^{(n)}
\end{array}$$

und wir setzen:

$$\sum\sum r=\sum_{p=1}^{p=\nu}\sum_{q=1}^{q=\nu} r_p^{(q)}$$

$$\sum r^{(q)}=\sum_{q=1}^{q=\nu} r_p^{(q)} \qquad \text{und}$$

$$\sum r_p=\sum_{p=1}^{p=\nu} r_p^{(q)}, \qquad [35]$$

so sind die erwähnten Gleichungen von der Form:

$$r_p^{(q)}\sum\sum r=\sum r_p \sum r^{(q)}.$$

Diese Formel geht in die folgende über:

$$\frac{r_p^{(q)}}{\sum r^{(q)}}=\frac{\sum r_p}{\sum\sum r};$$

durch zyklische Vertauschung erhält man die Formeln:

$$\frac{r_p^{(1)}}{\sum r^{(1)}}=\frac{r_p^{(2)}}{\sum r^{(2)}}=\quad\cdots\cdots\quad=\frac{r_p^{(n)}}{\sum r^{(n)}}=\frac{\sum r_p}{\sum\sum r}.$$

Daraus folgen Formeln von der Form:

$$\frac{r_p^{(1)}}{r_p^{(2)}}=\frac{\sum r^{(1)}}{\sum r^{(p)}}.$$

Ebenso erhält man durch zyklische Vertauschung:

$$\frac{r_1^{(1)}}{r_1^{(2)}} = \frac{r_2^{(1)}}{r_2^{(2)}} = \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \frac{r_\nu^{(1)}}{r_\nu^{(2)}} = \frac{\sum r^{(1)}}{\sum r^{(2)}}.$$

Damit ist man zu folgenden Endgleichungen gelangt:

$$\begin{aligned}
\frac{r_1^{(1)}}{r_2^{(1)}} &= \frac{r_1^{(2)}}{r_2^{(2)}} = \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = \frac{r_1^{(n)}}{r_2^{(n)}} \\
\frac{r_2^{(1)}}{r_3^{(1)}} &= \frac{r_2^{(2)}}{r_3^{(2)}} = \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = \frac{r_2^{(n)}}{r_3^{(n)}} \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
\frac{r_{\nu-1}^{(1)}}{r_\nu^{(1)}} &= \frac{r_{\nu-1}^{(2)}}{r_\nu^{(2)}} = \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = \frac{r_{\nu-1}^{(n)}}{r_\nu^{(n)}};
\end{aligned} \qquad (A)$$

das sind augenscheinlich $(n-1)(\nu-1)$ unabhängige Gleichungen.

Es sind aber $n\nu$ unbekannte Größen $x_p^{(q)}$ zu bestimmen. Mithin sind zur vollständigen Lösung des Problems noch weitere $n\nu-(n-1)(\nu-1)=n+\nu-1$ Gleichungen nötig. Diese Gleichungen sind nicht schwer zu verschaffen. Bedenken wir, daß die Menge, d. h. die Anzahl Äquivalente eines Ions I_p ebenso wie die eines Ions I_q durch die Reaktionen nicht verändert werden kann, so folgt daraus:

[36] $$\sum x_p = 0 \text{ und } \sum x^{(q)} = 0, \qquad (B)$$

worin man p von 1 bis ν und q von 1 bis n variieren kann. Dadurch erhält man offenbar $n+\nu$ neue Gleichungen. Da aber nur $n+\nu-1$ nötig waren, so ist eine der obigen Gleichungen nicht unabhängig. Man erkennt dies auf folgende Weise: Führt man die Summation der Gleichungen $\sum x_p = 0$ und die der Gleichungen $\sum x^{(q)} = 0$ aus, so erhält man zweimal dieselbe Gleichung. Kennt man also $n+\nu-1$ der obigen Gleichungen, so kann man die letzte aus ihnen ableiten. Ich habe also jetzt alle zur Lösung des Problems notwendigen Gleichungen.

Die allgemeine Gleichung des Systems A ist von der Form:

$$\frac{r_p^{(q)}}{r_{p_1}^{(q)}} = \frac{r_p^{(q_1)}}{r_{p_1}^{(q_1)}}$$

oder was dasselbe ist:

$$r_p^{(q)} \cdot r_{p_1}^{(q_1)} = r_p^{(q_1)} \cdot r_{p_1}^{(q)}.$$

Diese Gleichung enthält den folgenden Satz:

32. Wenn sich zwischen einer beliebigen Anzahl von Elektrolyten ein Gleichgewicht eingestellt hat, so ist das Produkt der aktiven Massen zweier zusammengehöriger Elektrolyte gleich dem Produkt der aktiven Massen der beiden ihnen entgegengesetzten Elektrolyte unabhängig von der etwaigen Anwesenheit anderer Elektrolyte.

Dieser so außerordentlich einfache Satz enthält die Lösung der folgenden allgemeinen Aufgabe:

Welche Reaktionen finden statt, wenn man eine beliebige Anzahl Elektrolyte in beliebigem Verhältnis miteinander mischt?

Durch eine Überlegung, ähnlich der dem Satz 24 vorangestellten, erkennt man:

33. Stoffe, die die kleinsten Aktivitätskoeffizienten besitzen, haben die größte Wahrscheinlichkeit, auf Kosten der entgegengesetzten Stoffe gebildet zu werden.

[37)

§ 9. Anwendung des vorhergehenden Paragraphen.

Am häufigsten tritt der Fall ein, daß zwei Elektrolyte, deren vier Ionen verschieden sind, in einem wenig aktiven Lösungsmittel — meistens Wasser — miteinander in Reaktion gebracht werden. Ich will einige wichtige Spezialfälle davon betrachten:

1. Die Elektrolyte seien eine sehr aktive Säure und das Salz einer weniger aktiven Säure. Wir wollen annehmen, die Mengen seien zu Anfang n und 1 Äquivalente. Wäre kein Wasser zugegen, so hätten wir die Gleichgewichtsbedingung:

$$(n - x)(1 - x)\,\alpha\delta = x^2\beta\gamma\,. \qquad (2a)$$

Aber infolge der Anwesenheit des Wassers bilden die Salze, deren Mengen $1 - x$ und x sind, mit dem Wasser und ihren Säuren und Basen ein Gleichgewicht. Mithin werden kleine Mengen durch das Wasser zersetzt, und die Größen $1 - x$ und x werden ein wenig verkleinert, besonders $1 - x$, das Salz der weniger aktiven Säure. Die in dieser Weise verminderten Größen seien $\frac{1-x}{\chi}$ und $\frac{x}{\psi}$. Ebenso werden durch diesen Vorgang die Mengen der reagierenden Säuren $n - x$ und x etwas vermehrt werden, besonders die letztere. Diese Mengen seien $\lambda(n - x)$ und ϱx.

Die Rechnung zeigt, daß der größte Wert χ von χ und ψ,

sowie von λ und ϱ, eine Zahl ist, die sich nicht merklich von 1 unterscheidet, außer wenn $\alpha\delta$ sehr groß im Vergleich zu $\beta\gamma$ *) ist. Der Gesamteinfluß des Wassers besteht also in einer geringen Verminderung des Quotienten dieser beiden Zahlen in der Gleichung (2a). Setzen wir der größeren Einfachheit wegen $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}\cdot\frac{\psi\cdot\lambda}{\varrho\chi}=\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}\cdot\tau$. Dann haben wir also bewiesen, daß τ sich nur wenig von der Einheit unterscheidet, wenn $\beta\gamma$ von gleicher Größenordnung wie $\alpha\delta$ ist. Ist dagegen $\alpha\delta$ bedeutend größer als $\beta\gamma$, so wird τ von der Einheit verschieden sein; aber $\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}\tau$ wird dennoch eine sehr große Zahl sein, so daß in der vorliegenden Gleichung:

$$(n-x)(1-x)\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}=x^2$$

x nahezu gleich n oder gleich 1 (wenn $n>1$) angenommen werden muß. Die Rolle des Wassers besteht darin, den Prozeß ein wenig zu hemmen, und kann im großen ganzen vernachlässigt **) werden.

Wir können mithin den folgenden Satz aussprechen:

[**38**] 34. Die aktiven Säuren verdrängen die weniger aktiven aus den Lösungen ihrer Salze.

Dieser auch für Basen ***) geltende Satz stimmt nach § 5 mit den Tatsachen gut überein.

2. Sind die beiden Elektrolyte zwei Salze, die durch Einwirkung des Wassers nur sehr wenig zersetzt werden, so haben auch die entgegengesetzten Elektrolyte die gleiche Eigenschaft †). Da nun die Aktivitätskoeffizienten dieser Salze nur wenig voneinander verschieden sind, so muß in der Gleichung:

$$(n-x)(1-x)\alpha\delta=x^2\beta\gamma$$

x eine mit $(n-x)$ oder $(1-x)$ vergleichbare Größe haben.

---

*) Eine oberflächliche Prüfung des § 5 zeigt, daß die Zahlen ψ, λ, ϱ in der Tat nur unmerklich von der Einheit verschieden sind. Siehe besonders die Beispiele in § 5.

**) Dasselbe gilt von jedem andern Lösungsmittel, dessen aktive Masse sehr klein ist.

***) Der Beweis für die Basen läßt sich offenbar in derselben Weise durchführen.

†) Es ist klar, daß man in diesem Falle das Lösungsmittel vollkommen vernachlässigen kann.

Mithin wird eine deutliche »Teilung« der Basen unter die Säuren stattfinden.

35. Sind zwei Salze, deren vier Ionen verschieden sind, in Wasser oder einem andern Lösungsmittel gelöst, so werden sich die beiden andern möglichen Salze in dem Maße bilden, daß ihre Mengen mit denen der beiden ursprünglichen Salze von gleicher Größenordnung sind, falls die vier Salze vom Lösungsmittel nicht merklich zersetzt werden.

Dieser sehr vielfach bestätigte Satz drückt eine von den Chemikern allgemein angenommene Ansicht aus (s. *Berthelot*, l. c.).

3. Ist dagegen eines der vier möglichen Salze im hohen Grade durch das Lösungsmittel zersetzlich, was der Fall ist, wenn es aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base gebildet ist, die andern*) aber nicht, und ist β der Aktivitätskoeffizient des betreffenden Salzes, so wird sich ein Gleichgewicht zwischen diesem Salz, seiner Säure, seiner Base und dem Lösungsmittel in der Weise einstellen, daß nur ein gewisser Bruchteil $\frac{x}{\varrho}$ als Salz beim Gleichgewicht vorhanden ist, von der Menge, die vorhanden wäre, wenn das Salz nicht zersetzt würde. [39] Mithin nimmt Gleichung (2a) die Form an:

$$(n-x)(1-x)\alpha\delta = \frac{x^2}{\varrho}\beta\gamma.$$

x ist also um so größer, je größer ϱ ist ($\varrho > 1$) d. h.:

36. In den Lösungen zweier Salze, von denen das eine aus einer starken Säure und einer schwachen Base gebildet ist, das andere aus einer schwachen Säure und einer starken Base, »verbinden sich die starken Säuren mit Vorliebe mit den starken Basen und überlassen die schwachen Basen den schwachen Säuren«.

Die Salze der letzteren werden natürlich vom Lösungsmittel zum großen Teil zersetzt.

Dieser Satz wurde von *Berthelot*, in dessen Werke sich die obige Stelle findet**), experimentell bewiesen.

---

*) Diese müssen in folgender Weise zusammengesetzt sein: Das mit dem betreffenden Salz zusammengehörige aus einer starken Säure und einer starken Base; von den beiden entgegengesetzten das eine aus einer starken Base und einer schwachen Säure, das andere aus einer schwachen Base und einer starken Säure.

**) *Berthelot*, l. c. S. 712.

4. *Berthelot* glaubt festgestellt zu haben, daß wenn zwei schwache Säuren mit der gleichen Base zusammentreffen, eine deutliche Teilung stattfindet.

Nach dem eben Gesagten muß dieses ein Spezialfall von 1. sein, so daß, wenn die Säuren nahezu gleich stark sind, eine Teilung stattfindet; ist dagegen die eine von ihnen stärker, so bemächtigt sie sich des bedeutend größeren Teils der Base. Das Buch von *Berthelot* enthält Beispiele für beide Fälle. So findet zwischen der Blausäure und der Borsäure eine Teilung statt, und das Phenol des Phenolkaliums wird durch Borsäure verdrängt (l. c. S. 623).

§ 10. Einfluß der sauren Salze.

Die sogenannten sauren Salze werden im allgemeinen von genügend großen Mengen*) Wasser vollkommen zersetzt. Nach *Hittorf* sollen die sauren Phosphate eine Ausnahme bilden. Ich habe jedoch bewiesen, daß das Salz NaH_2PO_4 bei großen Verdünnungen zum Teil zersetzt wird (siehe I, § 19).

Die Ionen der sauren Salze sind einerseits das Metall, anderseits der Rest der Molekel. Wenn man also z. B. Schwefelsäure mit Natriumsulfat mischt, so wird sich teilweise $NaHSO_4$ bilden. Aber das $NaHSO_4$ wird sich wie ein anderes Salz verhalten, es wird keinen Wasserstoff als Ion abgeben, so daß die im $NaHSO_4$ enthaltene Schwefelsäure keine Wirkung hat, d. h. sie wird vollkommen inaktiv sein, wegen ihrer Komplexität. Mithin wird sich ein Gleichgewicht einstellen, das nicht mit den aus dem oben angegebenen Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure berechneten übereinstimmt. [**40**] Ein Äquivalent einer Säure, die saure Salze bildet, wie Schwefelsäure, Oxalsäure u. a., kann also nicht vollkommen ein Äquivalent einer schwächeren Säure aus ihrem Salz in Freiheit setzen, wie es Satz 33 verlangt. Beispiele für diese Verhältnisse finden sich in § 5. Sie treten ein, sobald die Menge der hinzugefügten Säure für die vollständige Bildung von sauren Salzen zu klein ist. Infolge dieser Tatsache hält sich *Berthelot* für berechtigt, die Bedeutung der von *Thomsen* eingeführten Avidität zu leugnen. Ist dagegen die genannte Grenze überschritten, so wird der Vorgang ein normaler sein. Dafür findet sich in

*) *Hittorf*, Pogg. Ann. Bd. 106. S. 539 (1858).

dem genannten Werke von *Berthelot* (siehe l. c. S. 219) eine große Anzahl von Beispielen.

Die Berechnung der relativen Elektrolytmengen, die im Gleichgewicht mit sauren Salzen stehen, erfolgt in der oben angegebenen Weise. Man muß nur beachten, daß, wenn die Säure τ-basisch ist, und ein saures Salz sich bildet, bei dem ϱ Atome H durch ein metallisches Radikal ersetzt sind, für jedes Äquivalent saures Salz, das sich bildet, $\frac{\tau}{\varrho}$ Äquivalente der Säure verschwinden. Die Gleichung (2) hat dann die Form:

$$(1-x)\left(n-\frac{\tau}{\varrho}x\right)\alpha\delta=(q+x)(p+x)\beta\gamma\,,$$

wo n die Anzahl der zu Anfang hinzugefügten Äquivalente der Säure und $1, p$ und q die analogen Mengen Base, Wasser und Salz sind. Bilden sich gleichzeitig mehrere Salze, saure und neutrale, so ist die Rechnung viel verwickelter, wie ein Beispiel deutlicher zeigt: Angenommen, man hatte zu Anfang H_2SO_4 und KCl, so wird sich $KHSO_4$, H_2SO_4 und HCl bilden. Seien n, bzw. 1, die Anzahl Äquivalente von K_2SO_4 bzw. KCl und mögen sich x Äquivalente K_2SO_4 und y Äquivalente $KHSO_4$ bilden, so nimmt Gleichung (2) die Form an:

$$(1-x-y)(n-x-2y)\alpha\delta=(x\beta+y\beta_1)(x+y)\gamma\,;$$

wo β, β_1, γ und δ die Aktivitätskoeffizienten von KCl, $\frac{1}{2}K_2SO_4$, $KHSO_4$, HCl und $\frac{1}{2}H_2SO_4$ sind. Zwischen den Größen x und y besteht eine Beziehung, welche auch eine Funktion der beim Gleichgewicht vorhandenen Mengen an freien Säuren, Neutralsalz und Lösungsmittel ist; eine Beziehung, deren Form noch auf experimentellem Wege bestimmt werden muß.

[41] § 11. Gleichgewicht heterogener Systeme.

Die Sätze, die ich soeben abgeleitet habe, lassen sich auf homogene Systeme, d. h. auf solche Systeme von Elektrolyten, in denen diese gleichförmig miteinander gemischt sind, ohne Schwierigkeiten anwenden. Ist dagegen ein System heterogen, so daß einer oder mehrere Elektrolyte sich in fester Form oder als Gas aus der Lösung abgeschieden haben, so können diese Elektrolyte nicht auf das Gleichgewicht einwirken. Damit stimme ich der Ansicht von *Berthollet* bei, »daß die Stoffe

nur aufeinander einwirken, wenn ihre kleinsten Teilchen in inniger Berührung miteinander sind«; d. h. damit Stoffe miteinander reagieren können, müssen sie im gleichen Lösungsmittel gelöst sein. Ich will hier eine Stelle aus *Williamson* *) anführen; auch er stimmt vollkommen den Ansichten von *Berthollet* zu: »Angenommen, wir mischen Salzsäure mit Silbersulfat, das in Wasser gelöst ist, so wird sich die Base sofort zwischen den Säuren verteilen, so daß folgende vier Verbindungen sich bilden: H_2SO_4, Ag_2SO_4, HCl, AgCl. Es ist klar, daß die letztere Verbindung infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser sich in einem durch die Löslichkeit begrenzten Masse aus dem Reaktionsbereich entfernen wird. Die drei in der Lösung verbleibenden Verbindungen werden ihre Bestandteile weiter austauschen und neue Mengen AgCl bilden, bis sich alle Bestandteile dieser Verbindung, die sich in der Lösung befinden, vereinigt haben, so daß nur ein sehr kleiner Rest in der Reaktionssphäre gelöst bleibt.«

Sehen wir nun von der Aktivität des Lösungsmittels ab, was man gewöhnlich tun kann, ohne sich zu sehr vom wahren Sachverhalt zu entfernen, und nehmen wir an, daß von den vier Stoffen $I_1 J_1$, $I_1 J_2$, $I_2 J_1$ und $I_2 J_2$, die ein Gleichgewicht bilden, und deren Aktivitätskoeffizienten α, β, γ und δ *sind*, der eine, z. B. $I_2 J_2$, wenig löslich sei; dann ist nach bekannten Gesetzen eine bestimmte Menge k in der Flüssigkeit gelöst. Bildet sich von neuem eine gewisse Menge $I_2 J_2$, so bleibt k dennoch konstant, indem eine ebenso große Menge, wie sich gebildet hat, ausfällt. Ebenso wird, wenn eine gewisse Menge $I_2 J_2$ aus der Lösung verschwindet, eine ihr gleiche Menge aus dem Bodenkörper $I_2 J_2$ gelöst werden. [**42**] Wäre kein Bodenkörper vorhanden, so wäre das System nicht heterogen. Haben wir also ursprünglich die Menge 1 von $I_1 J_1$ mit einer beliebigen Menge von $I_2 J_2$ gemischt, so lautet Gleichung (2a):

$$(1 - x)\,\alpha \cdot k \quad \delta = x^2 \beta \gamma\,,$$

wo x die Anzahl Äquivalente ist, die sich von $I_1 J_2$ und $I_2 J_1$, beide als löslich angenommen, bilden. Infolge der geringen Löslichkeit von $J_2\ I_2$ ist k sehr klein, mithin muß auch x sehr klein sein, wenn $\gamma \beta$ von gleicher Größenordnung wie $\alpha \delta$ ist.

Diese Schlußfolgerung kann in gleicher Weise durchgeführt werden, wenn $I_2 J_2$ sich gasförmig aus dem System abscheidet.

---

*) *Williamson*, Ann. d. Chim. et Pharm. Bd. 77. S. 37 (1851).

Es kann dann $I_2 J_2$ sogar vollständig verschwinden, wenn man es fortwährend von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt. Mithin ist $k = 0$ und folglich auch $x = 0$, denn β und γ sind von Null verschieden angenommen. Damit ist eine analytische Ableitung der *Berthollet*schen Gesetze gegeben:[23])

37. Wenn von den vier Stoffen $I_1 J_1$, $I_1 J_2$, $I_2 J_1$ und $I_2 J_2$, der eine $I_2 J_2$ solche physikalische Eigenschaften besitzt, daß er sich größtenteils oder vollständig aus dem Gleichgewicht abscheidet, so bilden sich vorwiegend oder ausschließlich die zusammengehörigen Stoffe $I_2 J_2$ und $I_1 J_1$; die entgegengesetzten entstehen nur in geringem Maße oder garnicht.

Solche Anschauungen sind es, die unabhängig von der Thermochemie »noch Gesetze in der Wissenschaft bilden«*), da sie in einer außerordentlich großen Zahl von Fällen bestätigt werden.

Wäre noch ein anderer Stoff in dem Lösungsmittel wenig löslich und als Bodenkörper vorhanden, so daß das System auch in bezug auf diesen Körper heterogen wäre, so müßte man offenbar die aktive Masse dieses Körpers gleich $k^1 \cdot \alpha$ setzen, wo α = Aktivitätskoeffizient und k^1 eine dem k analoge Konstante ist.

Ebenso muß man in den Gleichungen in § 8 die $m_p^{(q)} + x_p^{(q)}$ durch die Konstanten $k_p^{(q)}$ ersetzen, wenn das betreffende System in bezug auf den Stoff $I_p J_q$ heterogen ist.

§ 12. Folgerungen aus der Veränderung des Aktivitätskoeffizienten in homogenen Gleichgewichten.

[**43**] Da ich den Aktivitätskoeffizient gleich der molekularen Leitfähigkeit angenommen habe, was jedoch nur eine vorläufig nötige Annäherung ist, so müssen diese beiden Größen den gleichen Veränderungen unterliegen. Die letztere ist in bezug auf Temperatur und Verdünnung untersucht worden, während über die Abhängigkeit vom Druck keine Untersuchungen veröffentlicht worden sind; diese ist jedoch wahrscheinlich geringfügig. Dann ergibt sich:

38. Das Gleichgewicht eines homogenen Systems ist vom Druck unabhängig.

---

*) Siehe *Berthelot* l. c. S. 658.

Mit diesem Satz stimmen die Angaben von *Bunsen**) und *Berthelot***) vollkommen überein.

Dagegen verändern sich der Aktivitätskoeffizient und die molekulare Leitfähigkeit sehr stark mit der Temperatur***). Immerhin wird dieser Fall verhältnismäßig einfach sein, wenn man nur genügend verdünnte Lösungen betrachtet. Die Leitfähigkeit wächst in einem für alle Salze fast gleichen Verhältnis, (ungefähr 2 % pro Grad). Ebenso verhalten sich die Basen für sich (1,9 % pro Grad) und die einbasischen Säuren HCl, HBr., HJ, HNO_3 und CH_3COOH unter sich, (1,6 % pro Grad), nicht aber die H_2SO_4 und die H_3PO_4 (die entsprechenden Zahlen sind 1,2 und 1,0).

Nehmen wir jetzt ein Gleichgewicht zwischen zwei Säuren†) und zwei Salzen an oder zwischen zwei Basen und zwei Salzen oder endlich zwischen vier Salzen, so werden die Hydrate immer entgegengesetzte Körper sein. Sehen wir vom Einfluß des Wassers ab, so wird das Gleichgewicht durch Erhöhung der Temperatur nicht verändert werden, da bei t^0 die Gleichung (2a) die Form angenommen haben wird:

$$(1-x)\,\alpha\,(1+k_1 t)\,(n-x)\,\delta\,(1+k_4 t) = x^2\beta(1+k_2 t)\gamma(1+k_3 t),$$

wo die k die Temperaturkoeffizienten der Elektrolyte sind. Da aber α und β entweder zwei Säuren oder zwei Basen angehören oder zwei in einer verdünnten Lösung enthaltenen Salzen, so ist $k_1 = k_2$; ebenso ist $k_3 = k_4$, da sie zwei Salzen angehören. Mithin ist die obige Gleichung für alle Temperaturen nahezu gleich, und es folgt:

[44] 39. Die relativen Mengen von vier Stoffen wie die oben bezeichneten, die miteinander im Gleichgewicht sind, ändern sich mit der Temperatur nur sehr wenig.

Dieser Satz ist von *Ostwald* zwischen 20° und 100° für das Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Salpetersäure und den beiden Salzen dieser beiden Säuren mit ein und derselben Base bestätigt worden. *Ostwald* hat auch gezeigt, daß diese

---

*) *Bunsen*, Ann. de Chim. et Pharm. Bd. 65. S. 81 (1848).

**) *Berthelot* l. c. S. 76.

***) Siehe *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6 (1879) und den ersten Teil dieser Arbeit.

†) Außer H_2SO_4 und H_3PO_4.

beiden Säuren bei allen Temperaturen gleich stark sind, wenn man sie auf Calciumoxalat einwirken läßt*).

*Ostwald**) hat ferner die sogenannten »relativen Affinitätskoeffizienten« verschiedener Säuren in bezug auf dieselbe Base bestimmt. Er ließ zwei verschiedene Säuren gleichzeitig auf eine bestimmte Base, z. B. KOH, MgO u. a. einwirken. Die verwendeten Säuren waren: HCl, HNO_3 und H_2SO_4. Der »relative Affinitätskoeffizient« drückt das Verhältnis zwischen den Bruchteilen der Base aus, deren sich die beiden Säuren bemächtigt haben. Mischt man KNO_3 und HCl — von jedem ein Äquivalent —, so werden sich x Äquivalente KCl und x Äquivalente HNO_3 bilden, und es bleiben $1 - x$ Äquivalente KNO_3 und HCl übrig. Sind $\alpha\,\beta\,\gamma$ und δ die betreffenden Aktivitätskoeffizienten, so wird x durch die Gleichung (2a) bestimmt:

$$(1 - x)^2 \alpha \delta = x^2 \beta \gamma,$$

und der »relative Affinitätskoeffizient« k von HCl:HNO_3 ist

$$k = \frac{x}{1 - x} = \sqrt{\frac{\alpha \delta}{\beta \gamma}}.$$

Nimmt man an Stelle von KNO_3 $NaNO_3$, so behalten γ und δ ihren Wert in der genannten Gleichung, aber die Werte von α und β gehen in α_1 und β_1 über. Ist jedoch $\frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha}{\beta}$, so bleibt k unverändert, d. h. der »relative Affinitätskoeffizient« behält seinen Wert bei, gleichviel, ob man K- oder Na-Lauge verwendet hat. Ist aber $\frac{\alpha}{\beta}$ nicht gleich $\frac{\alpha_1}{\beta_1}$, so ändert auch k seinen Wert.

Wenn eine Bildung von sauren Salzen vorliegt, so muß man den relativen Affinitätskoeffizienten nach der umgeformten Gleichung (2a) berechnen, wie in § 10 angegeben wurde. [**45**] Da jedoch die Beziehung, durch die die Mengen x des Neutralsalzes mit den Mengen y des sauren Salzes miteinander verknüpft sind nicht gut bekannt ist, und man diese Beziehung für die Berechnung kennen muß, so ist es im allgemeinen in

*) *Ostwald*, Journal für prakt. Chemie. Bd. 16. S. 385 (1877). Wahrscheinlich wird aus demselben Grunde das Gleichgewicht bei der Esterbildung durch die Temperatur nur sehr wenig verschoben. (*Berthelot*, l. c. S. 74).

diesem Falle nicht möglich, die Theorie durch die Erfahrung zu prüfen. Man kann jedoch nach den Zahlen des § 5 vermuten, daß die Koeffizienten $HNO_3 : H_2SO_4$ und $HCl : H_2SO_4$ kleiner sein müssen, wenn man ZnO oder MgO als Base anwendet, wie wenn man KOH oder NaOH anwendet, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Da übrigens der Aktivitätskoeffizient eines Salzes der Salpetersäure nahezu derselbe ist wie der des analogen Salzes der Salzsäure, was auch für die Säuren selbst*) gilt, so muß der relative Affinitätskoeffizient dieser Säuren nahezu gleich der Einheit sein und darf sich nur sehr wenig ändern, wenn man die Base variiert, auf die man sie einwirken läßt; das ist auch aus der folgenden, einer Abhandlung von *Ostwald***) entnommenen Tabelle ersichtlich.

Tabelle der relativen Affinitätskoeffizienten der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure.

	$2\,HNO_3 : H_2SO_4$	$2\,HCl : H_2SO_4$	$HCl : HNO_3$
K	2,00	1,94	0,97
Na	2,00	1,92	0,96
NH_3	1,88	1,81	0,96
Mg	1,76	1,74	0,99
Zn	1,61	1,53	0,95
Cu	1,44	1,40	0,97.

Kurzum ich glaube, durch die Erfahrung die nachstehende, aus der vorliegenden Theorie folgende Regel bestätigt zu haben:

40. Wenn eine Säure HR auf das Salz MR_1 einwirkt und α und β die Aktivitätskoeffizienten der Salze MR_1 und MR sind, so ändert sich der »relative Affinitätskoeffizient« der Säuren HR und HR_1 nahezu proportional der Quadratwurzel aus dem Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$.

[46] Im ersten Teil (§ 13) habe ich angegeben, daß die molekularen Leitfähigkeiten der verschiedenen Salze sich einander nähern, so daß sie bei sehr großer Verdünnung einer gemeinsamen Grenze zuzustreben scheinen. Daraus folgt, daß der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ sich mehr und mehr der Einheit nähert, und daß die verschiedenen Werte von $\frac{\alpha}{\beta}$ einander nach und nach

*) Siehe *Kohlrausch*, Wied. Ann. Bd. 6, Tab. XII (1879) und oben § 5.

**) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16 S. 417. (1877).

gleich werden. Deshalb wird auch der »relative Affinitätskoeffizient« k bei steigender Verdünnung allmählich konstant, was *Ostwald* (l. c.) schon bei weniger starker Verdünnung beobachtet zu haben glaubt.

Man muß hier jedoch noch eine andere Erscheinung berücksichtigen. Auch die Aktivitätskoeffizienten der Säuren nähern sich nämlich bei wachsender Verdünnung einander mehr und mehr, und dasselbe gilt auch für Basen.

41. Aus diesem Grunde werden sich die »relativen Affinitätskoeffizienten« mit wachsender Verdünnung mehr und mehr der Einheit nähern. Denn wenn α sich dem β nähert und γ dem δ, so wird, nach der angegebenen Formel, auch k der Einheit zustreben. Auch darüber hat *Ostwald**) einige Messungen angestellt, die die Richtigkeit des obigen Satzes bestätigen. Seine Untersuchungen über die Größe des relativen Affinitätskoeffizienten von H_2SO_4 zeigen, daß dieser Koeffizient bei sehr großen Verdünnungen »nahezu gleich dem der Salpetersäure ist, wenigstens steigt er auf 0,9« (der der HNO_3 ist gleich 1 gesetzt), während er bei mittleren Verdünnungen gleich 0,5 oder noch kleiner ist. *Ostwald* sagt, er habe keine genauen Messungen anstellen können. Der Grund für diese Schwierigkeit ist wahrscheinlich in der Veränderlichkeit des zu bestimmenden Koeffizienten mit der Verdünnung zu suchen, und darin, daß die Messungen, auf die er den größten Wert legt, nämlich die bei der äußersten Verdünnung, sehr schwer auszuführen sind.

*Ostwald***) hat die analoge Eigenschaft für die Basen bewiesen, indem er die Unveränderlichkeit des relativen Affinitätskoeffizienten k der Säuren bei großen Verdünnungen voraussetzte. [47] In der Tat kann man für Basen denselben Beweis wie für die Salze geben; denn auch für sie gilt die obige Gleichung für k; wenn $\frac{\alpha}{\beta}$ durch die Vertauschung der für die Messungen benutzten Säuren nicht verändert wird, so ist auch k unveränderlich. Ebenso könnte man beweisen, daß die »relativen Affinitätskoeffizienten« der verschiedenen Basen sich einander bei großen Verdünnungen nähern. Versuche hierüber scheinen nicht ausgeführt worden zu sein.

---

*) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 23, S. 517—36 (1881).
**) *Ostwald* l. c.

Ostwald mißt dem Umstande, daß der genannte Koeffizient der Säuren und Basen sich nicht ändert, wenn man die Substanz, in die sie sich teilen, variiert, große Wichtigkeit bei. Jedoch verliert diese Erscheinung an Bedeutung, wenn man folgendes überlegt. Die schwachen Basen und Säuren sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Verdünnungsexponenten sehr klein sind, d. h. selbst bei größeren Verdünnungen nehmen die Aktivitätskoeffizienten (die molekularen Leitfähigkeiten) sehr schnell mit der Verdünnung zu. Bestimmt man also ihre »relativen Affinitätskoeffizienten« in bezug auf eine starke Base oder eine starke Säure, deren Aktivitätskoeffizienten sich nur sehr wenig mit der Verdünnung ändern, so hat man für eine kleine Verdünnung:

$$k = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}},$$

für eine große Verdünnung:

$$k_1 = \sqrt{\frac{\alpha_1\beta_1}{\beta_1\gamma_1}},$$

wo δ und δ_1 die Aktivitätskoeffizienten der schwachen Base oder Säure sind; γ und γ_1, ebenso wie β und β_1 und α und α_1 sind die entsprechenden Größen für die starke Säure oder Base, sowie für die beiden Salze, alle für zwei verschiedene Temperaturen genommen. Aber α und α_1, ebenso wie β und β_1 und γ und γ_1 unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander; während δ_1 bedeutend größer als δ ist. Mithin muß auch k_1 viel größer als k sein, oder:

42. Die relativen Affinitäten der schwachen Säuren und Basen — verglichen mit einer starken Säure oder Base — wachsen beträchtlich, wenn die Verdünnung zunimmt.

[**48**] Das ist der Grund, warum man den »relativen Affinitätskoeffizienten« oder die »Avidität«, wie *Thomsen* sie nennt, keine zu große Bedeutung beilegen darf. Man hielt sie für konstant und betrachtete sie als fundamentale Größen; doch stimmen die Messungen der verschiedenen Autoren nicht gut miteinander überein, da man zur Verteilung verschiedene Substanzen verwandt hat, und die freie Menge der untersuchten Stoffe, als Prozentgehalt der Lösung berechnet, sehr verschieden war.

43. Da die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Säuren sich nicht ganz gleichmäßig mit der Temperatur ändern, so muß

auch die relative Affinität zweier solcher Säuren sich mit der Temperatur ändern.

So wächst der Aktivitätskoeffizient der Schwefelsäure langsamer als der der einbasischen Säuren, z. B. HCl und HNO_3; daher kommt es wahrscheinlich, daß die Affinität der Schwefelsäure, verglichen mit der der Salz- oder Salpetersäure, kleiner wird, wenn die Temperatur steigt. Dies zeigt eine Überschlagsrechnung. Da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von HCl oder HNO_3 bis 20° ungefähr um 0,4 % den von H_2SO_4 übertrifft, so wird k, das der Quadratwurzel der Leitfähigkeit proportional ist, sich bei dieser Temperatur um ungefähr um 0,2 % ändern. Da der Wert des Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure bei höheren Temperaturen*) noch kleiner ist, so muß man erwarten, daß die relative Affinität der Schwefelsäure bei höheren Temperaturen noch stärker abnimmt. Die Erfahrung steht mit diesen Überlegungen, soweit als man es verlangen kann**), in Übereinstimmung. *Ostwald* hat die folgenden Werte für die relative Affinität der Schwefelsäure in bezug auf HCl bei verschiedenen Temperaturen gefunden:

bei 0°	$k = 1:1,90$
20°	$1:2,00$
40°	$1:2,02$
60°	$1:2,37$.

Zwischen 0° und 40° variiert k um ungefähr 0,15 % pro Grad, während der schätzungsweise berechnete Wert 0,2 % beträgt; [49] bei höheren Temperaturen ist die Änderung, wie die Berechnung ergibt, noch größer.

Die relative Affinität der HNO_3 zur HCl ist dagegen nahezu konstant; sie variiert infolge der Gleichheit der beiderseitigen Temperaturkoeffizienten nur von 1 : 1,00 und 1 : 1,02 zwischen 0° und 60°. Ein großer Teil der oben erwähnten Beobachtungen, die sich auf H_2SO_4 beziehen, sind von *Ostwald* durch die Bildung saurer Salze bei mittlerer Verdünnung erklärt worden. Ich will nicht leugnen, daß auch diese mitwirken kann. Schon in § 10 habe ich gezeigt, daß die Verminderung des Aktivitätskoeffizienten eine Folge davon ist. Daraus folgt, daß auch die relative

*) Siehe I. § 14.

**) Man muß bedenken, daß auch in diesem Falle die Bildung von sauren Salzen einen störenden Einfluß ausübt, und daß die Zahlen nicht sehr genau sind.

Affinität k durch Bildung saurer Salze vermindert werden muß. Es ist jedoch schwer, auf diese Weise die Verminderung der relativen Affinität der H_2SO_4 bei Temperaturerhöhung zu erklären. Die obige Erklärung dürfte richtiger sein.

Endlich wollen wir die Folgen der Temperaturerhöhung einer Salzlösung betrachten. Der Temperaturkoeffizient einer konzentrierten hydratischen Lösung ist viel größer als der einer verdünnten. So sind nach *Kohlrausch* *) die Koeffizienten der verschiedenen Lösungen folgende:

Schwefelsäure:	Konzentration:	99,4 %	Tempkoeff.:	0,0426
»	»	7,73 %	»	0,0121
Phosphorsäure:	»	87,1 %	»	0,0374
»	»	4,92 %	»	0,0099
Weinsäure:	»	49,53 %	»	0,0263
»	»	4,95 %	»	0,0186
Essigsäure:	»	76,4 %	»	0,0210
»	»	5 %	»	0,0163
Kalilauge:	»	41,7 %	»	0,0282
»	»	4,19 %	»	0,0188
Natronlauge:	»	42,72 %	»	0,0710
»	»	2,61 %	»	0,0195
Ammoniaklsg:	»	16,15 %	»	0,0303
»	»	0,1 %	»	0,0247.

[50] Da diese Regel ausnahmslos gilt, darf man dem Wasser, das auch ein Hydrat ist, einen Koeffizienten beilegen, der bedeutend größer ist als die untereinander beinahe gleichen Koeffizienten der verdünnten Hydrate **)[24]). Ebenso ist der Koeffizient einer Salzlösung bedeutend größer als der eines Hydrates. Wir haben also die Gleichgewichtsbedingung für eine Salzlösung bei zwei Temperaturen:

---

*) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 159, S. 233 und Wied. Ann. Bd. 6 S. 1 (1876 und 1879).

**) Dieser Schluß wurde bis zu einem gewissen Grade durch die Zahlen bekräftigt, die *Ayrton* und *Perry* gefunden haben, und die *Jamin* und *Bouty* in ihrem Cours de Physique, 3. Aufl., Bd. 4, Lief. 1, S. 109 zitieren. Nach diesen Zahlen steigt der Aktivitätskoeffizient des Wassers mit der Temperatur beträchtlich mehr als derjenige aller andern untersuchten Körper. Leider hatte ich keine Gelegenheit, die Originalabhandlung einzusehen (in den Proceed. of the Phys. Soc. of London II. 178 (1877), so daß es mir zu kühn erscheint, entscheidende Schlüsse daraus zu ziehen.

$$(p + x)x \cdot \alpha\delta = (1 - x)^2 \alpha\beta$$

$$(p + x)x \cdot \alpha\delta(1 + k_1 t)(1 + k_4 t) = (1 - x^2)\gamma\beta(1 + k_3 t)(1 + k_2 t),$$

wo die $(p + x)\alpha$, $x\delta$, $(1 - x)\gamma$, $(1 - x)\beta$ die aktiven Massen des Wassers, des Salzes, der Säure und der Base sind, und k_1, k_2, k_3, k_4 die Temperaturkoeffizienten von α, β, γ, δ. Nach dem eben Gesagten sind k_1 und k_4 größer als k_2 und k_3. Mithin muß das $(1 - x)$ der ersten Gleichung kleiner sein als das der zweiten Gleichung. Da nun $(1 - x)$ die Menge des zersetzten Salzes bedeutet, so ist folgender wichtige Satz bewiesen:

44. Die Menge an zersetztem Salz in einer Lösung wächst mit steigender Temperatur.

Was hier von wässerigen Lösungen gesagt wurde, gilt (nach dem Gesetz von *Hittorf* s. § 4) für alle Lösungen in elektrolytischen Lösungsmitteln. Früher hat man dieses wichtige Gesetz durch Annahme eines Zerfalls der Salzmolekeln erklären wollen. Allerdings zeigt die Physik, daß die Bewegungen der Salzmolekeln, ebenso wie die ihrer Bestandteile bei höheren Temperaturen lebhafter sind als bei niedrigerer Temperatur. Aber das ist kein Grund, daß Wasser die Salze bei höherer Temperatur stärker angreifen sollte als bei weniger hoher. Man umgeht oft diese Schwierigkeiten, indem man sagt, daß Erhitzung ebenso wie Verdünnung eine fremde Energie in die Lösung bringt, die den chemischen Reaktionen entgegengesetzt ist. [**51**] Was für eine Bedeutung aber haben die chemischen Gesetze, wenn sie durch Umstände ungültig gemacht werden können, die niemals ganz verschwinden, und deren Folgen man nicht berechnen kann?

Das obige Gesetz ist so allgemein angenommen und in so außerordentlich vielen Fällen bestätigt worden, daß es überflüssig ist, diese hier aufzuzählen.

§ 13. Folgen der Veränderung des Aktivitätskoeffizienten und der Löslichkeit in heterogenen Gleichgewichten.

Der Einfluß der Veränderung des Aktivitätskoeffizienten auf heterogene Gleichgewichte ist beträchtlich größer als auf homogene Gleichgewichte. Für jene nimmt die Gleichung (2a) die Form an:

$$(1 - x)\alpha k\delta = x^2\beta\gamma,$$

wenn k die in der Flüssigkeit gelöste Menge eines schwerlöslichen oder gasförmigen Stoffes, $(1-x)$ die Menge des ihm zugehörigen Stoffes und x die gelöste Menge der entgegengesetzten ist. Die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sind δ, α, β und γ.

Ich will zuerst den Einfluß des Druckes untersuchen. Ist der Stoff, dessen Menge k ist, fest, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß weder die molekularen Leitfähigkeiten α, β, γ und δ, noch die Konstante k, die der Löslichkeit des festen Stoffes proportional ist, durch die Veränderung des Druckes beeinflußt werden. Mithin wird x seinen Wert unabhängig vom Druck beibehalten.

45. Ein in bezug auf einen festen Stoff heterogenes Gleichgewicht ist also unabhängig vom Druck, der auf der Oberfläche der Lösung lastet.

Dieser Satz steht, wie die Versuche von *Bunsen* zeigen*), in voller Übereinstimmung mit den Tatsachen. Ist dagegen der Stoff, dessen gelöste Menge k ist, ein Gas, so ist k annähernd proportional dem Drucke des Gases auf die Oberfläche des Lösungsmittels. Ist also dieser Druck gleich Null, so ist auch x gleich Null, denn k ist dann in obiger Gleichung gleich Null. Dieser Fall ist verwirklicht, wenn man das Gas von der Oberfläche des Lösungsmittels in dem Maße, als es sich entwickelt, entweichen läßt. [52] Wächst der Druck, so nimmt auch k zu. Deshalb werden die entgegengesetzten Stoffe, deren aktive Massen $x\beta$ und $x\gamma$ sind, sich vermehren, und der zugehörige Stoff wird sich vermindern.

Derartige Erscheinungen sind in einer großen Anzahl von Fällen beobachtet worden. Ist z. B. einer der entgegengesetzten Stoffe gleichfalls ein Gas, wie z. B. wenn H_2S auf ein Alkalicarbonat einwirkt, so hat man die Gleichung:

$$(1-x)\,\alpha k \delta = k_1 \beta x \gamma.$$

Wenn man dem H_2S-Druck einen merklichen Betrag gibt und die sich entwickelnde Kohlensäure entfernt, so kommt man schließlich zu dem Resultat, daß $k_1 = 0$ ist. Da aber weder k, noch $\alpha\beta\gamma\delta$ Null sind, so muß $1-x$ Null werden, d. h. alles Carbonat wird in Sulfid übergeführt. Läßt man umgekehrt k_1 einen merklichen Wert haben und entfernt H_2S, so kann man den Schwefelwasserstoff eines Alkalisulfids durch Kohlensäure verdrängen.

*) *Bunsen*, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 81 (1848).

In den meisten Fällen ist jedoch die gelöste Gasmenge im Vergleich zu den gelösten Mengen der löslichen Stoffe ziemlich klein; es werden dann auch die Mengen x der entgegengesetzten Körper so klein sein, daß der Einfluß des Gases auf das Gleichgewicht unmerklich ist. Es ist also, wenn die gelöste Menge eines der entgegengesetzten Stoffe nicht ziemlich klein ist, im allgemeinen die Veränderung des Gleichgewichtes, die durch die Gegenwart eines Gases hervorgerufen wird, nicht merklich. Sie wird es nur dann, wenn auch einer der entgegengesetzten Stoffe entweder gasförmig oder sehr wenig löslich ist*). Der erste Fall wurde schon behandelt, aber auch im zweiten wird man den Einfluß des Gases beobachten können; denn die infolge seiner Anwesenheit entstehenden Stoffe werden ausfallen und aus dem Gleichgewicht verschwinden. Die Fällung der Metallsalze durch H_2S sind wohlbekannte Beispiele hierfür.

Ein dem Drucke analoger Einfluß wird von der Temperatur ausgeübt, wenn der Stoff, in bezug auf den das System heterogen ist, fest ist. Die Löslichkeit solcher Stoffe steigt im allgemeinen sehr beträchtlich mit der Erwärmung. Mithin wächst der Wert von k in der Gleichung (2); daraus folgt, daß auch x, d. h. die Menge der entgegengesetzten Stoffe zunimmt; während sich $(1-x)$, die Menge des zugehörigen, vermindert. [53] Dieser Schluß wird durch alle Erfahrungen über diesen Gegenstand bestätigt. Man findet besonders in den Arbeiten von *Ostwald* zahlreiche Beispiele hierfür, der den Einfluß einer Säure auf die Lösung einiger Oxalate, CaC_2O_4 oder ZnC_2O_4 untersuchte. *Ostwald***) drückt obige Schlußfolgerung mit den Worten aus:

46. »Der Einfluß der Temperatur auf die in einer und derselben Säure von gleicher Konzentration gelösten Mengen besteht immer in einer Erhöhung dieser Menge«.

Eine andere Methode, die gelöste Menge k des weniglöslichen Stoffes zu vermehren, besteht darin, daß man das Volumen der Lösung vergrößert (d. h. Lösungsmittel hinzufügt). In diesem Falle vergrößert man β und γ ebenso wie α. Ebenso

---

*) *Guldberg* und *Waage* haben gefunden, daß »die aktive Masse eines festen, wenig löslichen Körpers sehr klein ist« (siehe: Über die chemischen Affinitäten, Christiania 1867). Das ist ohne jede Hypothese klar, wenn man die Theorie annimmt, die in der vorliegenden Arbeit behandelt ist.

**) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 23, S. 517 und Bd. 24, S. 486 (1881).

kann, wie wir bald sehen werden, die Löslichkeit durch die Verringerung der Konzentration vermindert werden. In den meisten Fällen werden jedoch diese störenden Einflüsse die Vermehrung von k durch Vergrößerung des Volumens nicht ausgleichen können. Mithin:

47. Durch Vermehrung des Lösungsmittels wird, wenn die störenden Einflüsse nicht zu groß sind, die Menge der dem festen Stoffe, in bezug auf den das System heterogen ist, entgegengesetzten Stoffe vermehrt und die des zugehörigen vermindert*).

Ich will jetzt diese störenden Einflüsse untersuchen. Jeder Umstand, der die Löslichkeit des Stoffes beeinflußt, in bezug auf den das System heterogen ist, muß auch die Mengen der drei andern Stoffe verändern. Bekanntlich ist es nichts seltenes, daß ein Salz sich in einer Salzlösung in viel größerer Menge löst als in reinem Wasser. So sagt *Wurtz***): »Die gesättigte Lösung eines Salzes kann im allgemeinen eine bestimmte Menge eines andern, von ihr verschiedenen Salzes lösen und ist dann fähig, eine weitere Menge des ersten Salzes aufzunehmen.« Haben die beiden Salze ungleiche Ionen, so könnte man vielleicht annehmen, daß die Erscheinung durch eine doppelte Umsetzung veranlaßt sei, aber diese Annahme wird hinfällig, wenn die Salze von derselben Base oder derselben Säure sind. In diesem scheinbar sehr einfachen Falle kann es jedoch vorkommen, daß die Löslichkeit der beiden Stoffe wächst, oder daß nur die des einen von ihnen vermehrt wird, oder endlich daß die aller beider vermindert wird. [**54**] Das geht aus zahlreichen Erfahrungen hervor.« *Ostwald****) berichtet auch auf Grund eigener Versuche, daß die Löslichkeit des Calciumoxalats in reinem Wasser durch Hinzufügen von KNO_3, NaCl usw. vergrößert wird. Ebenso werden wahrscheinlich $CaCl_2$ und HCl die Löslichkeit des CaC_2O_4 — das Salz, mit dem *Ostwald* seine Versuche gemacht — erhöhen. Vermehrt sich nun die gelöste Menge k von Calciumoxalat, so vermehren sich die entgegengesetzten Stoffe, und der zugehörige vermindert sich. Wir sehen mithin, daß die Löslichkeit des Oxalates durch die Verringerung der

*) Siehe Anm. **) S. 109.

**) *Wurtz*, Dictionnaire de chimie pure et appliquée Bd. II. 2, S. 1545. Art. »Solution« (Paris 1876).

***) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 23, S. 209 (1881).

Konzentration der drei andern Stoffe HCl, $CaCl_2$ und $(COOH)_2$ vermindert wird; diese Verringerung der Löslichkeit kann die durch Hinzufügen von Wasser eintretende Vermehrung der gelösten Menge ausgleichen.

Man muß auch beachten, daß im letzteren Falle die hinzugefügten Neutralsalze, KNO_3, $NaCl$ u. a., mit der Oxalsäure und der lösenden Säure (HCl) ein Gleichgewicht bilden, wodurch Oxalate von K oder Na u. a. entstehen, deren Mengen nahezu proportional den Mengen der hinzugefügten Neutralsalze sind. Die Oxalate geben aber dasselbe Analysenresultat wie wenn eine bestimmte Menge Oxalsäure gelöst wäre. Mithin wird das Hinzufügen der Salze die Gesamtmenge der gelösten Oxalsäure vermehren. Das würde zur Erklärung der betrachteten Resultate genügen, gemäß denen Salzsäure bei Gegenwart von NaCl eine viel größere Menge Oxalsäure löst, was durch die Theorie von *Guldberg* und *Waage* wahrscheinlich nicht erklärbar ist. An das soeben Gesagte knüpft die Erklärung einer mit der Theorie von *Guldberg* und *Waage* unvereinbaren Erscheinung an. *Ostwald**) hat eine sehr beachtenswerte Darstellung dieser Erscheinung gegeben. Läßt man in Gegenwart von $CaCl_2$ eine konstante Menge HCl auf Calciumoxalat einwirken, so bildet sich freie Oxalsäure, und zwischen diesen vier Körpern stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$(1-x)\alpha k\delta = (m+x)\beta(n+x)\gamma.$$

wo $(1-x)\alpha$, $k\delta$, $(m+x)\beta$ und $(n+x)\gamma$ sich auf die aktiven — gelösten — Massen von HCl, $Ca(COO)_2$, $CaCl_2$ und $(COOH)_2$ beziehen. [55] Bei diesen Versuchen variiert $(1-x)$ nur sehr wenig, so daß man α als konstant annehmen kann. Der Einfachheit halber nehmen wir vorläufig auch $k\delta$ als konstant an.

Die Mengen $(m+x)$ und $(n+x)$ vermehren sich dagegen sehr stark, mithin können β und γ nicht als absolut konstant angesehen werden. Nach der Theorie von *Guldberg* und *Waage* muß aber der Ausdruck $\frac{(n+x)(m+x)}{1-x}$ konstant sein, was infolge der Veränderlichkeit von γ und β nicht möglich ist. $n+x$ variiert (in Tabelle I l. c.) zwischen 1,008 und 0,068 Äquivalenten pro Liter (also ungefähr zwischen den »Molekel-

*) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 486.

zahlen 1 und $\frac{1}{15}$ *). Ebenso variiert die »Molekelzahl« von $(m+x)$ $(= CaCl_2)$ gleichzeitig zwischen den Grenzen $\frac{1}{120}$ und $\frac{1}{15}$. Nun ist die Veränderung von β (Aktivitätskoeffizient von $CaCl_2$) zwischen diesen Grenzen fast verschwindend klein im Vergleich zu der gleichzeitigen Veränderung von γ (Aktivitätskoeffizient von $(COOH_2)$. Die Folge davon wird sein, daß der Ausdruck $\frac{(m+x)(n+x)}{1-x} = k\frac{\alpha\,\delta}{\beta\,\gamma}$ seinen größten Wert erreicht, wenn γ am kleinsten ist, d. h. wenn $(n+x)$ seinen maximalen Wert hat und umgekehrt; er wird seinen kleinsten Wert erreichen, wenn $n+x$ seinen Minimalwert hat. Eine Berechnung nach den Werten von *Lenz* **) zeigt, daß γ zwischen den genannten Grenzen im Verhältnis 1 : 2,42 variiert, während β sich gleichzeitig im Verhältnis 1,14 : 1 ändert. Mithin ändert sich $\beta\,\gamma$ im Verhältnis 1 : 2,12. Da die Zahlen durch eine kleine Extrapolation erhalten worden sind, haben sie keinen Anspruch auf große Genauigkeit. Wenn die obigen Annahmen exakt wären, so müßte der Ausdruck $\frac{(m+x)(n+x)}{1-x}$ zwischen den Grenzen 2,12 und 1 variieren. Die Berechnung aus den Zahlen von *Ostwald* ergibt aber 1,71 : 1, also einen etwas zu kleinen Wert.

Die Ursache hierfür ist außer in der Ungenauigkeit der zur Rechnung verwendeten Zahlen in zwei verschiedenen Umständen zu suchen. Einerseits ist γ nach den für reine Lösungen von $(COOH)_2$ geltenden Zahlen berechnet worden. Nun wird aber die Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch die Gegenwart eines andern Elektrolyten vermindert, [56] ebenso wie die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration abnimmt. Natürlich wird der Einfluß des zweiten Elektrolyten um so größer sein, je größer das Verhältnis seiner Masse zu der des ersten ist. Mithin wird die Verringerung von γ größer sein, wenn $(n+x) = \frac{1}{15}$, als wenn $(n+x) = 1$ ist, so daß die Veränderung von γ nicht den Wert 2,42 : 1 erreichen und auch die Änderung von

*) Siehe die Definition von »Molekelzahl« nach *Kohlrausch*, Teil I, § 7.

**) *Lenz*, Mém. d. Ac. Imp. des Sc. de St. Petersbourg, Serie 7, Bd. 26, Nr. 3, (1878). Beiblätter 1878, Nr. 12, S. 710.

$k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ kleiner als zwischen den Grenzen 2,12 : 1 sein wird. Sicher gilt dieselbe Betrachtung auch für β, aber da die Veränderungen von β im Vergleich zu denen von γ nur unbedeutend sind, so kann man diese Korrektur vernachlässigen.

Andrerseits löst wahrscheinlich eine $CaCl_2$-Lösung — ebenso wie die von NaCl, KCl, $MgCl_2$ — das Calciumoxalat in größeren Mengen als reines Wasser. Diese Löslichkeit muß mit der Menge $m + x$ des Calciumchlorids wachsen; k wächst also mit $m + x$. Aber $m + x$ ist ein Maximum, wenn die Menge von $(COOH)_2$ $n + x$ ein Minimum ist; d. h. wenn γ und $\beta\gamma$ ihre größten Werte haben. Mithin wird also der Quotient $k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ viel eher konstant sein, als k, wie wir zuerst angenommen haben. Das stimmt auch mit der Erfahrung überein, da die betreffenden Zahlen 1,71 : 1 statt 2,12 : 1 sind.

Das gilt für die genannten Versuche, wenn $n = 0$, d. h., wenn man von Anfang an keine freie Oxalsäure hinzufügt. In andern Versuchsreihen aber, in denen $n > 0$ $(m = 0)$ ist, werden die Änderungen von $\beta\gamma$ klein sein, so daß sie zur Erklärung der Veränderlichkeit des Quotienten $k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ nicht genügen. Dagegen wird die Menge des $CaCl_2$ sehr beträchtlich variieren, nämlich zwischen den »Molekelzahlen« 1 und $\frac{1}{15}$, wodurch auch die von $Ca(COO)_2$ gelöste Menge k sich beträchtlich ändern wird, und hierdurch wird eine Änderung des Quotienten $k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ bedingt. Eine solche Veränderung der Löslichkeit ist jedoch nicht bekannt, so daß man die Theorie nicht durch die Erfahrung bestätigen kann.

Ostwald hat auch die Temperatur und die Konzentration in seinen Versuchen variiert; die wesentlichen Resultate sind unten in den Tabellen I, II, III, IV wiedergegeben. [57] In den Tabellen II, III, IV sind die Änderungen der Mengen $n + x$ und $m + x$ nicht so beträchtlich wie in Tabelle I. Das gilt besonders von Tabelle IV. Mithin müssen die Änderungen von $k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$, die hauptsächlich durch die Änderung von $m + x$ bedingt sind, wenn $m > 0$, und die Änderung von γ, wenn $n > 0$, in Tabelle I am größten sein und am kleinsten

in Tabelle IV. Die Zahlen der Tabellen beziehen sich auf die Grenzen der Veränderung der »Molekelzahlen« von $m+x$ und $n+x$ und auf das Verhältnis der Maximalwerte des Quotienten $k\frac{\alpha\delta}{\beta\gamma}$ zu seinen Minimalwerten; in den Tabellen als $\frac{C_{max.}}{C_{min.}}$ bezeichnet. Im oberen Teil der Tabellen ist $n=0$, in dem unteren Teil ist $m=0$.

	Tab. I Temp. 20°	Tab. II Temp. 20°	Tab. III Temp. 100°	Tab. IV Temp. 100°
$m+x$	1,008:0,068	0,202:0.0155	1,095:0,24	0,222:0,052
x...........	0,0085:0,068	0,0019:0,0155	0,0946:0,24	0,0215:0,052
$\frac{C_{max.}}{C_{min.}}$.......	1,736:1	1,57:1	1,54:1	1,46:1
x	0,008:0,068	0,002:0,0155	0,0923:0,24	0,0215:0,052
$n+x$	1,008:0,068	0,202:0,0155	1,092:0,24	0,222:0,052
$\frac{C_{max.}}{C_{min.}}$	1,71:1	1,58:1	1,49:1	1,46:1

Wie man sieht, stimmen die Erfahrungen, so gut, als man es erwarten konnte, mit den obigen Überlegungen überein. *Ostwald* hat vier vollkommen analoge Versuchsreihen mit Salpetersäure durchgeführt, welche dieselben Resultate ergeben haben wie die mit Salzsäure.

Nach dem soeben Gesagten bieten die Gleichgewichte heterogener Systeme nicht so einfache Beziehungen dar, wie *Ostwald* an der Hand der Theorie von *Guldberg* und *Waage* darin zu finden geglaubt hat[25]).

§ 14. Reaktion zwischen Flüssigkeiten und festen Stoffen.

Im vorhergehenden habe ich angenommen, daß zwischen einem festen Stoff und einer Flüssigkeit, die sich berühren, keine merkliche Einwirkung stattfindet; eine Annäherung, die, wie wir bald sehen werden, berechtigt ist, solange es sich um Gleichgewichte handelt. Wenn eine chemische Einwirkung zwischen einem festen Stoff und einer Flüssigkeit in der Form einer doppelten Umsetzung stattfindet, wodurch die Ionen des flüssigen Elektrolyten voneinander getrennt werden, so muß man annehmen, daß auch bei dem festen Stoff die Teilchen

aus zwei Ionen zusammengesetzt sind, die unter sich eine gewisse Bewegungsfreiheit haben[26]). Daraus würde folgen, daß der feste Stoff die Elektrizität ebenso wie die Elektrolyte leiten müßte. Diese Fähigkeit ist, wenn auch wenig ausgesprochen, in einer großen Zahl von Fällen, wie z. B. bei Glas, bei Eis und andern Substanzen festgestellt worden. Man ist also berechtigt, den festen Stoffen einen Aktivitätskoeffizienten zuzuschreiben, dessen Wert jedoch außerordentlich klein im Vergleich zu dem der Flüssigkeiten ist. Aus dieser Anschauungsweise folgt notwendig, daß eine chemische Reaktion an der Berührungsfläche der festen und flüssigen Stoffe sich vollzieht, wenn beide die Elektrizität elektrolytisch leiten. Wenn sich aber eine noch so kleine Menge des festen Stoffes in der Flüssigkeit löst, so wird ein Austausch der Ionen zwischen diesem und dem flüssigen Elektrolyten stattfinden, so daß die Schnelligkeit dieses Austausches bald größer sein wird als die des andern, der sich in der unmittelbaren Nähe der Berührungsfläche vollzieht. Das sieht man leicht ein, wenn man bedenkt, wie klein die Ausdehnung der unmittelbaren Berührungsfläche ist, im Verhältnis zum Volumen der Flüssigkeit, so wie die verschwindende Kleinheit des Aktivitätskoeffizienten des festen Stoffes im Vergleich zu dem seines gelösten Teiles. Also:

48. Ist ein System heterogen in bezug auf einen festen Stoff, von dem jedoch ein sehr kleiner Teil in der umgebenden Flüssigkeit gelöst ist, so kann man die Reaktionen, die an der Berührungsfläche zwischen festem Stoff und Flüssigkeit vor sich gehen, vernachlässigen.

Augenscheinlich ist der Einfluß der Reaktionen in der unmittelbaren Umgebung der Trennungsfläche proportional der Ausdehnung dieser Fläche. Mithin wird die Gleichgewichtsbedingung die Form haben:

$$(1-x)\alpha(k\delta + k_1 A \delta_1) = x^2 \beta \gamma,$$

wo $k\delta$ die aktive Masse des gelösten Teiles des festen Stoffes ist, δ_1 der Aktivitätskoeffizient des festen Teiles, A die Ausdehnung der Trennungsfläche und k_1 eine Konstante. [59] Wenn man also das A enthaltende Glied nicht vernachlässigen darf, so müßte das Gleichgewicht durch die Veränderung der Fläche A merklich beeinflußt werden. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß das niemals der Fall

ist*). Der obige Satz wurde also in allen bis jetzt bekannten Fällen bestätigt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Gießt man z. B. Salzsäure in ein Glas mit Wasser, auf dessen Boden sich Calciumcarbonat befindet, so wird der gelöste Teil des Carbonates zuerst in Chlorid übergeführt, und dann werden sich die wesentlichen Reaktionen an der Trennungsfläche abspielen. Die Reaktionen bestehen darin, daß HCl und $CaCO_3$ an gemeinsamen Kreisströmen teilnehmen; ein viel nebensächlicherer Teil der Reaktion führt zur Umwandlung von Wasser und Carbonat in $Ca(OH)_2$ und Kohlensäure, so daß die Salzsäure auf das entstandene Calciumhydroxyd einwirken kann.

§ 15. Reaktionsgeschwindigkeit.

In einem homogenen System, in dem sich die aktiven Massen $a\alpha$, $b\beta$, $c\gamma$ und $d\delta$ der vier Stoffe $I_1\ J_1$, $I_2\ J_2$, $I_1\ J_2$ und $I_2\ J_1$ befinden, bildet sich vom Stoffe $I_1\ J_1$ in der Zeiteinheit eine Menge $k_1 \frac{c\gamma \cdot d\delta}{V}$, während eine andere Menge $k_1 \frac{a\alpha \cdot b\beta}{V}$ dieses Elektrolyten zerstört wird. V ist das Volumen der Flüssigkeit, in der sich die Reaktionen abspielen, und k_1 ist eine unveränderliche, von verschiedenen Umständen abhängende Größe, die für alle Elektrolyte als konstant angenommen werden kann (s. § 6). Mithin drückt die Zahl

$$\frac{k_1}{V}(c\gamma \cdot d\delta - a\alpha \cdot b\beta)$$

die Geschwindigkeit aus, mit der sich der Stoff $I_1\ J_1$ (ebenso wie $I_2\ J_2$) bildet. Diese Zahl drückt auch, wie leicht einzusehen ist, die Geschwindigkeit aus, mit der $I_1\ J_2$ und $I_2\ J_1$ zerfallen. Man kann also sagen: diese Zahl ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. [60] Diese ist mithin nicht nur proportional dem Ausdruck $c\gamma \cdot d\delta - a\alpha \cdot b\beta$, sondern auch $\frac{k_1}{V}$. Bei den meisten chemischen Reaktionen ist nun infolge der Größe von α, β, γ und δ die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß, um gemessen werden zu können. Bisher sind nur

* *Guldberg* und *Waage*, Etudes sur les affinités chimiques, S. 19 (1867); Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19, S. 89 (1879).

die Reaktionen der Esterbildung genau verfolgt worden, was infolge der geringen Größe der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Stoffe, nämlich des Wassers, des Alkohols und des Esters möglich war.

Diese Systeme sind wenigstens zu Anfang, wenn man eine Säure mit Alkohol mischt, homogen. Zu Anfang wird aber die Geschwindigkeit dargestellt durch:

$$k_1 \frac{c\gamma d\delta}{V},$$

wenn $c\gamma$ und $d\delta$ die aktiven Massen von Säure und Alkohol sind. Die Geschwindigkeit ist also, wenn man immer denselben Alkohol nimmt, nur proportional $c\gamma$. γ ist aber größer, wenn die Säure stark ist, als wenn sie schwach ist, so daß die Geschwindigkeit der Esterbildung für starke Säuren größer ist als für schwache. Die Erfahrung zeigt auch, daß die Esterifikation schneller beendigt ist, wenn man Salpetersäure, als wenn man Essigsäure anwendet*)[27].

Ist dagegen das System in bezug auf einen festen Stoff heterogen, so vollziehen sich die Reaktionen im allgemeinen viel langsamer. Das hat seinen Grund darin, daß die konstante Menge des festen Stoffes, die in der Flüssigkeit enthalten ist, sich nur sehr langsam nachbildet, wenn sie durch die Reaktion zerstört worden ist. Denn die neue Auflösung findet in der unmittelbaren Umgebung der Trennungsfläche statt, von wo aus die gelösten Molekeln sich nur sehr langsam, durch Diffusion, in der umgebenden Flüssigkeit ausbreiten. Mithin hängt die Geschwindigkeit auch von der Größe und der Lage dieser Fläche in der Flüssigkeit ab, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr komplizierte Funktion sein muß, was in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung steht. Ein solches heterogenes System ist bei der Esterbildung realisiert, da der Ester sich teilweise von den andern reagierenden Körpern trennt. Man hat die Geschwindigkeit der Esterbildung nach Formeln berechnet, in denen auf Grund experimenteller Daten mehrere Konstanten bestimmt wurden**), **[61]** aber man hat die oben angegebenen Umstände, die einen großen Einfluß auf den Vorgang ausüben, nicht beachtet, so

*) Siehe *Berthelot*, Essai usw. Bd. II S. 456 (1879).
**) *Guldberg* und *Waage*, Etudes sur les affinités chimiques. S. 57 und 61. 1867.

daß die Berechnung illusorisch ist. Auch stimmen die Beobachtungen nicht sehr gut mit der Rechnung überein. Man kann jedoch leicht einsehen, daß die Diffusion und somit

49. die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen durch Rühren der Flüssigkeit beschleunigt wird[28].

Ebenso wird man leicht den Einfluß einer Temperaturerhöhung begreifen. Da im Ausdruck für die Geschwindigkeit alle vier Größen α, β, γ und δ des Zählers mit der Temperatur wachsen, und da V im Nenner nur in sehr geringem Maße wächst, und da ferner die Änderung von $\alpha\delta$ nahezu die gleiche ist wie die von $\beta\gamma$*), so muß im allgemeinen die Geschwindigkeit der Reaktionen mit der Temperatur beträchtlich zunehmen. Das gilt für homogene Systeme. Für heterogene Systeme wächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung nicht nur aus demselben Grunde wie bei homogenen Systemen, sondern auch infolge der schnelleren Diffusion.

50. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst also durch Erhöhung der Temperatur.

Diese Tatsache ist allen Chemikern wohl bekannt. Auch steht sie in voller Übereinstimmung mit allen bisher über diesen Gegenstand angestellten Messungen**).

§ 16. Berechnung von Zahlenbeispielen.

Nach dem soeben Gesagten ist jede Reaktion zwischen Elektrolyten durch die aktiven Massen der bei der Reaktion beteiligten Stoffe bestimmt. Ich habe oben die allgemeinen, für solche Reaktionen geltenden Formeln angegeben. In diesen Formeln kommen aber die Aktivitätskoeffizienten vor, die im allgemeinen von den gelösten Mengen der Stoffe, also von unbekannten Größen abhängen. [**62**] Diese Koeffizienten verändern sich jedoch im allgemeinen sehr wenig im Vergleich zur Veränderung der gelösten Mengen; und jene Veränderungen werden auch durch die Gegenwart der andern reagierenden Stoffe verringert. Man kann also den Wert des Koeffizienten, der für eine von der gerade vorhandenen nicht sehr abweichende

*) Siehe oben § 12.

**) *Guldberg*, Christiania Vidensk. Selsks. Forhandl. 1864. S. 116; *Guldberg* und *Waage*, Etudes sur les affinités chimiques S. 14 (1867); *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie, S. 506 (1883).

Konzentration gilt, als richtig annehmen und mit seiner Hilfe die gelöste Menge des Stoffes berechnen. Das ist eine erste Annäherung. Wenn nötig nimmt man die für diese Konzentration geltenden Koeffizienten und rechnet von neuem. Das Resultat der zweiten Rechnung wird sich nicht mehr wesentlich ändern, wenn man die Rechnung noch einige Male wiederholt. Ist das System homogen, so werden die Koeffizienten sich überhaupt nur unwesentlich ändern, so daß man sie als Konstante betrachten kann. Das ist jedoch nur für genügend verdünnte Lösungen richtig, wie aus den Tabellen über den Wert des Verdünnungsexponenten folgt, die ich im ersten Teil*) gegeben habe. Die experimentelle Bestätigung dieser Bemerkung findet sich in den Arbeiten von *Guldberg* und *Waage*, *Ostwald* und *Thomsen*; diese Forscher haben immer angenommen, der Wert von $\frac{\alpha \delta}{\beta \gamma}$ sei konstant.

Das gleiche gilt für heterogene Systeme, falls die Mengen der gelösten Stoffe nicht zu große Veränderungen erleiden. Die Bestätigung findet sich an denselben Stellen wie die für homogene Systeme.

§ 17. Erhaltung des Typus und prädisponierende Affinität.

Außer der doppelten Umsetzung, die für Elektrolyte charakteristisch ist, gibt es noch eine andere Klasse chemischer Reaktionen, die einfachen Additionen und Substitutionen. [63] Die Elektrolyte können auch solchen Reaktionen unterworfen werden. Aber in diesem Falle trennen die Ionen sich nicht voneinander, und mithin treten keine Kreisströme auf. Deshalb können diese Reaktionen nach der oben entwickelten Theorie, wenigstens in ihrem gegenwärtigen Zustand, nicht vor-

*) Die Verdünnungsexponenten geben an, wieviel der Widerstand einer Lösung sich vergrößert, wenn ihre Verdünnung im Verhältnis von 2:1 wächst. Ist also der Verdünnungsexponent δ, und ist der Aktivitätskoeffizient vor der Verdünnung gleich α, so wird dieser Koeffizient nach der Verdünnung gleich $\frac{2\alpha}{\delta}$ sein. Bei genügend großen Verdünnungen wird sich dieser Exponent nur wenig von 2 unterscheiden bei Salzen, starken Basen, Säuren. Deshalb wird der Aktivitätskoeffizient sich bei der Verdünnung nicht merklich ändern. Die andern bei der Reaktion gegenwärtigen Stoffe werden, wie ich soeben ausgeführt habe, die Änderung noch verringern.

ausbestimmt werden. Für die zuerst erwähnten Reaktionen ist es wesentlich, daß sie auch ohne die Mitwirkung günstiger äußerer Bedingungen mit Notwendigkeit erfolgen. Dieses gilt nicht von den Reaktionen der zweiten Klasse. Sie finden ohne äußere Bedingungen, deren Einfluß oft recht unerklärlich ist, nicht statt; sie gehen meist plötzlich und nicht umkehrbar vor sich, oft sogar explosiv. Sie finden nur unter »extremen Bedingungen« statt (*Berthelot*).

Aus dem in den vorhergehenden Paragraphen Gesagten folgt, daß alle Elektrolyte nach dem Typus *I J* gebildet sind, wo *I* und *J* die beiden Ionen sind, die zwischen den verschiedenen vorhandenen Elektrolyten bei der Vermischung ausgetauscht werden können. Aber durch diesen Austausch bilden sich nur Elektrolyte (siehe § 4), so daß der Typus immer erhalten bleibt. Das Salz $K_4(CN)_6Fe$ ist z. B. nach den Untersuchungen von *Hittorf* vom Typus $K - \frac{(CN)_6 Fe}{4}$. Wird also dieses Salz mit andern Elektrolyten zusammengebracht, so werden doppelte Umsetzungen stattfinden, die jedoch alle zur Bildung von Elektrolyten von der Konstitution $M - \frac{(CN)_6 Fe}{4}$ führen, wobei M ein metallisches Radikal ist; mithin wird das Fe, getrennt von C_6N_6, niemals als positives Ion erscheinen, woraus folgt, daß sich nie Eisensalze im eigentlichen Sinne bei diesem Vorgange bilden werden. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß in dem Salze $K_4(CN)_6Fe$ das Vorhandensein von Fe durch die gewöhnlichen Reagenzien, die alle Elektrolyte sind, nicht entdeckt werden kann. Die Erhaltung des Typus ist in der Tat ein so wichtiger Faktor, daß sie zur Erklärung einer großen Anzahl von Reaktionen angewendet worden ist, die gewissen chemischen Theorien widersprechen, z. B. dem »Prinzip der maximalen Arbeit«[29]). Der Urheber dieses Prinzips, *Berthelot*, gibt auch zu, daß »die chemischen Vorgänge einerseits durch die allgemeine Tendenz bestimmt sind, den molekularen Urtypus zu erhalten, und anderseits durch das Hinstreben des Systems nach einem Zustand, der einer maximalen Wärmeentwicklung entspricht« *).

[**64**] Eine früher sehr verbreitete Ansicht, die noch jetzt zahlreiche Anhänger hat, obgleich sie wenig berechtigt ist, ist

*) *Berthelot*, l. c. S. 471.

die vom Einfluß einer prädisponierenden Affinität. Dieser Einfluß besteht im allgemeinen darin, daß eine Verbindung unter gewissen Bedingungen nur entsteht, wenn gleichzeitig ein anderer Stoff da ist, mit dem sie eine »stabile« Verbindung bilden kann. Ist die Reaktion begrenzt, d. h. bildet sich nur eine unmerkliche Menge der Verbindung, so ist es nicht schwer, den Einfluß des hinzugebrachten Stoffes zu erklären. Indem er mit dem neugebildeten eine Verbindung bildet, entfernt er diesen aus dem Reaktionsbereich, so daß sich neue Mengen bilden können. Diese »prädisponierenden Affinitäten« zeigen sich hauptsächlich bei Reaktionen zwischen Nichtelektrolyten. In seinem vorzüglichen Werk erwähnt *Berthelot* nur zwei Reaktionen zwischen Elektrolyten von der Art, die man früher durch die Hypothese der prädisponierenden Affinität erklärt hat. Die eine ist die Beschleunigung der Esterbildung durch Anwendung von Salpetersäure anstatt Essigsäure. Dieser Fall ist schon oben in § 15 behandelt worden. Der andere Fall ist folgender: »Die doppelte Umsetzung zwischen dem Ester einer Wasserstoffsäure und einem Salz geht langsam vor sich und verläuft erst bei 150 bis 200° vollständig: z. B. wenn man mit dem Ester der Jodwasserstoffsäure und einem Calciumsalz arbeitet. Dagegen findet sie schon in der Kälte zwischen dem Ester der Jodwasserstoffsäure und essigsaurem Silber statt«*). Der Grund ist wahrscheinlich der, daß sich im letzten Falle Silberjodid bildet, das fast unlöslich ist und ausfällt, so daß seine Gegenwart nicht den vollständigen Verlauf der Reaktion verhindert.

§ 18. Geschmolzene Elektrolyte.

Es ist eine sicher festgestellte Tatsache, daß die geschmolzenen Salze auch Elektrolyte sind. Diese Elektrolyte müssen denselben Gesetzen unterworfen sein wie die gelösten. Da aber die geschmolzenen Elektrolyte nur sehr wenig untersucht sind, so wird es genügen festzustellen, daß *Ostwald***) in seiner neuen Arbeit gezeigt hat, daß sich in einer flüssigen, die Stoffe $I_1 J_1$, $I_2 J_2$, $I_1 J_2$ und $I_2 J_1$ enthaltenden Schmelze zwischen diesen ein Gleichgewicht einstellt. [65] Mithin stimmen Erfahrung und Theorie überein. Das gilt für homogene Systeme.

*) *Berthelot*, l. c. S. 455.

**) *Ostwald*, Journ. für prakt. Chem. Bd. 25, S. 1 (1881).

Ist das Gleichgewicht heterogen, so sind die oben abgeleiteten Gesetze auch hier anwendbar. Mithin können sehr schwache Säuren, wie z. B. Borsäure, Kieselsäure u. a., die bei hohen Temperaturen nicht gasförmig sind, die starken Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, verdrängen, weil letztere bei diesen hohen Temperaturen flüchtig sind und als Gase aus dem Gleichgewicht entweichen.

§ 19. Fälle, auf die die *Berthollet*schen Gesetze nicht anwendbar sind.

*Berthelot**) erwähnt in seinem Werke einige Fälle, in denen die Gesetze von *Berthollet* nicht anwendbar sind. Alle diese Ausnahmen können in zwei allgemeine Fälle zusammengefaßt werden. Entweder kann ein schwaches Hydrat ein stärkeres Hydrat nicht verdrängen, obgleich das eine Produkt der Umsetzung wenig löslich ist; oder eine flüchtige Säure, Salzsäure oder Salpetersäure, verdrängt eine andere Säure, Schwefelsäure zum Teil, obgleich diese Säure nicht flüchtig ist.

Der erste allgemeine Fall wird durch die Formel dargestellt:

$$(1-x)^2 \alpha \delta = x^2 \beta \gamma \lesseqgtr k^2 \beta \gamma,$$

wo das schwache Hydrat und das Salz des starken Hydrates in äquivalenten Mengen — zu Anfang gleich 1 angenommen —, vorhanden sind, und wo k die gelöste Menge des wenig löslichen Körpers ist. α ist der Aktivitätskoeffizient des schwachen Hydrates, δ der des zugehörigen Salzes, und β und γ sind die Koeffizienten der entgegengesetzten Stoffe. Ist nun die Menge x in Äquivalenten der konjugierten Stoffe in die entgegengesetzten umgeformt worden, so gilt obige Gleichung. Da sich jedoch kein Niederschlag bilden soll, darf x offenbar nicht größer sein als k; was durch obige Ungleichung ausgedrückt ist. [66]

Ist $x \leqq k$, so muß $1-x \geqq 1-k$ sein. Mithin kann man um so mehr annehmen, daß:

$$(1-k)^2 \alpha \delta \lesseqgtr k^2 \beta \gamma$$

oder:

$$\frac{k}{1-k} \geqq \sqrt{\frac{\alpha \delta}{\beta \gamma}}.$$

Ist diese Ungleichung erfüllt, so bildet sich kein Niederschlag.

---

*) *Berthelot*, l. c. S. 419 und 657 ff.

Gehört β dem verdrängten starken Hydrat an, so ist $\frac{\alpha}{\beta}$ eine sehr kleine Größe, und zwar im allgemeinen um so kleiner, je größer die Konzentration ist (s. oben §§ 5 und 12). Dagegen unterscheidet sich $\frac{\delta}{\gamma}$ nicht beträchtlich von der Einheit, jedenfalls nicht in demselben Maße wie der Wert von $\frac{\alpha}{\beta}$. Mithin kann es sehr wohl eintreten, daß, obgleich k sehr klein ist, die obige Ungleichung befriedigt ist, und es wird sich kein Niederschlag bilden.

Ferner muß erklärt werden, wie die Salzsäure die Schwefelsäure verdrängen kann. Damit die *Berthollet*schen Gesetze erfüllt seien, muß der flüchtige Körper aus der Lösung, in der die Reaktion stattfindet, entfernt werden. Wenn man aber Salzsäure mit einem Sulfat oder Schwefelsäure mit einem Chlorid mischt, so tritt kein merklicher Verlust an freier Salzsäure ein, so daß die aktive Masse dieser Säure nicht merklich verringert wird. Man kann und muß also ein solches System als homogen betrachten, woraus folgt, daß eine Teilung zwischen den beiden Säuren stattfinden muß, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Verdrängung der schwachen Säuren, wie der Borsäure, durch die starken Säuren wurde auch als Beispiel gegen die *Berthollet*sche Theorie erwähnt. Wir haben schon (in § 9) gezeigt, daß diese Erscheinungen in vollkommenem Einklange mit der oben entwickelten Theorie sind.

Ich glaube also bewiesen zu haben, daß die Einwände, die gegen die *Berthollet*sche Theorie gemacht worden sind, durch die hier vorliegende Theorie beseitigt werden.

[67] § 20. Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen.

Bekanntlich nimmt *Thomsen**) an, daß alle Basen, die in Form von gelösten Hydraten vorkommen, die gleiche Menge Wärme entwickeln, wenn sie die äquivalente Menge einer Säure neutralisieren. Diese einfache Tatsache heißt »Thermoneutralität der Salze«. Dagegen entwickeln nicht alle Säuren die gleiche Wärme, wenn sie sich mit derselben Base verbinden. Diese

*) *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen Bd. 1, (1882).

Tatsache schien den Thermochemikern sehr auffallend. Nach dem oben Gesagten ist es jedoch leicht möglich, sie zu erklären: es ist klar, daß zwei Hydrate vom thermochemischen Standpunkte aus nur gleich sein können, wenn beide im aktiven Zustande sind; in inaktivem Zustande spielen die analogen Verbindungen nicht die Rolle von Hydraten, (Säuren oder Basen), da sie sich nicht mit einer andern Art Hydrat von entgegengesetztem Vorzeichen vereinigen und Wasser und Salze bilden können. Anstatt also mit *Thomsen* anzunehmen, daß die Hydrate »in gelöstem Zustande« sind, nehme ich an, daß sie sich in »aktivem« Zustande befinden, und spreche folgende, sehr plausible Hypothese aus:

Der chemische Prozeß, durch den ein System aus einem Äquivalent einer aktiven Säure und einem Äquivalent einer ebenfalls aktiven Base in ein neues System sich umformt, das aus einem nicht komplexen Salze und Wasser besteht, ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, die unabhängig von der Natur der Hydrate ist.

Die verschiedenen Vorgänge bei der Neutralisation einer Säure durch eine Base — die Hydrate werden teilweise als inaktiv angenommen — sind also folgende:

1. Neutralisation der aktiven Teile der Hydrate,
2. Neubildung aktiver Teile aus inaktiven,
3. Neutralisation der neugebildeten aktiven Teile,
4. Bildung von komplexen Molekeln des entstandenen Salzes.
5. Eventuelle Ausscheidung des festen Salzes.

[68] Die Summe der Wärmeentwicklungen bei den Prozessen 1 und 3 muß konstant sein, wenn ein Äquivalent Salz sich bildet. Das Auftreten der Vorgänge 2, 4, 5 zeigt, daß die Wärmeentwicklung in den verschiedenen Fällen auch ungleich sein kann. Vorgang 4 muß offenbar von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, da er in einer Zusammenziehung der Molekeln besteht; jedoch wird diese Wärmeentwicklung wahrscheinlich im Vergleich zu der der eigentlich chemischen Vorgänge ziemlich klein sein. Deshalb gilt für starke Säuren und Basen, daß die bei der Bildung ihrer Salze entwickelte Wärme nahezu konstant ist, wenn Vorgang 5 die Resultate nicht kompliziert; denn dann hat der Prozeß 2 nicht denselben Einfluß, wie wenn die Hydrate schwach, d. h. wenig aktiv wären, und die hierbei absorbierte Wärme kann vernachlässigt werden. Diese Konstanz der Bildungswärmen der verschiedenen Salze, deren Bestandteile stark sind, liegt der Hypothese von *Thomsen* zu-

grunde. Untenstehend geben wir einige Zahlen aus der Arbeit von *Berthelot* wieder:

Bildungswärmen einiger Salze in verdünnten Lösungen nach *Berthelot* und *Thomsen*.

	HCl*)	HNO_3	CH_3COOH	HCOOH	$\frac{1}{2}(COOH)_2$
NaOH	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3
KOH	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3
NH_3	12,45	12,5	12,0	11,9	12,7
$\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	14,0	13,9	13,4	13,5	18,5
$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7
$\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	14,1	13,9	13,3	13,5	17,6

	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$\frac{1}{2}HSH$	HCN	$\frac{1}{2}CO_2$
NaOH	15,85	3,85	2,9	10,2
KOH	15,7	3,85	3,0	10,1
NH_3	14,5	3,1	1,3	5,3
$\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	15,6	3,9	—	9,8
$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	18,4	—	—	11,1
$\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	15,4	—	—	10,5.

Nach § 21 des vorstehenden Teiles sind von den in der obigen Tabelle angegebenen Salzen der starken Säuren die Sulfate der Alkalimetalle die komplexesten, dann kommen die Salze der Metalle der alkalischen Erden und der einbasischen Säuren HCl und HNO_3; und am wenigsten komplex sind die Salze dieser Säuren mit den Alkalimetallen. [**69**] Die Tabelle zeigt auch, daß die ersten Salze die größte Bildungswärme haben, die letzteren die kleinste; mithin finden wir bestätigt, daß:

51. das Wachsen der Komplexität von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

NH_3 entwickelt weniger Wärme bei der Neutralisation als die starken Basen, besonders KOH und NaOH, aber, da die Komplexität der Ammoniumsalze annähernd die gleiche wie die der Salze von K und Na ist, so ist die Erklärung nicht in einer ungleichen Komplexität der Salze zu suchen, sondern darin, daß der Vorgang 2 von einer Wärmeabsorption begleitet ist. Das hat nichts Erstaunliches, wenn man bedenkt, daß die aktiven Teile sich von den inaktiven dadurch unterscheiden, daß die

---

*) Die Chloride, Bromide und Jodide haben die gleiche Bildungswärme (*Berthelot*, Essai Bd. 1, S. 383).

Ionen dieser ersteren eine gewisse Bewegung (Energie) besitzen, die den Ionen der letzteren vollkommen fehlt. Um diese Bewegung hervorzubringen, ist natürlich Wärme nötig. Nach den Untersuchungen von *Kohlrausch* wächst die Aktivität, d. h. die Leitfähigkeit oder, was auf dasselbe herauskommt, der aktive Teil eines Elektrolyten durch Erwärmung; dieser Umstand wird schon in der Abhandlung von *Clausius* über die Bewegung der Ionen*) erwähnt.

Man ist also berechtigt, folgenden Satz auszusprechen:

52. Die Überführung eines schwachen Hydrates aus dem inaktiven in den aktiven Zustand ist von einer Wärmeabsorption begleitet[30].

Ist nun einer der reagierenden Bestandteile, Säure oder Base, oder sind beide schwach, d. h. wenig aktiv, so entsteht ein Wettstreit zwischen dem schwachen Hydrat und dem lösenden Wasser in der Weise, daß sich nur ein Teil der Salzmenge bildet, die sich bilden würde, wenn das Wasser nicht zugegen wäre. Daher wird auch die entwickelte Wärme bei der Mischung schwacher Säuren und Basen kleiner sein, als die bei der Mischung starker Säuren und starker Basen.

Die Tabelle zeigt also, daß, obgleich die Komplexität der Acetate größer ist als die der Nitrate und der Chloride, *doch* die Bildungswärme der Acetate ein wenig kleiner ist als die der Nitrate und Chloride. [70] In größerem Maße gilt das für die Salze der Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Blausäure, die aller Wahrscheinlichkeit nach (s. § 5) auch einen kleineren Aktivitätskoeffizienten als die Essigsäure haben. Es ist also bewiesen:

53. Eine schwache Säure entwickelt im allgemeinen bei der Neutralisation weniger Wärme als eine starke Säure. Ein analoger Satz gilt für Basen.

Da nun für die Salze die Aktivität um so kleiner ist, je größer ihre Komplexität ist (s. § 2), und da die Bildung der komplexen Molekeln nach Satz 50 von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, so muß auch bei den Salzen die Überführung aus dem inaktiven in den aktiven Zustand von einer Wärmeabsorption begleitet sein. Nach Satz 33 haben Stoffe mit der kleinsten Aktivität die größte Möglichkeit, gebildet zu werden. Daraus folgt:

54. Bei chemischen Reaktionen zwischen Elektrolyten bilden

---

*) *Clausius*, Pogg. Ann. Bd. 101, S. 347 (1857).

sich **im allgemeinen** die Körper im größten Maßstabe, deren Bildung von der größten Wärmeentwicklung begleitet ist.

Dieses ist das modifizierte »Prinzip der maximalen Arbeit«. Dieses Prinzip muß **im allgemeinen** gelten, aber nicht immer. Die Erfahrung hat den vorstehenden Satz längst bestätigt*).

Wenn man sich auf diejenigen Säuren und Basen beschränkt, deren Salze nur wenig durch Wasser zersetzt werden, und von der Verschiedenheit der Komplexe dieser Salze absieht und ebenso von der verschiedenen Wärmeentwicklung, die durch diese Komplexität hervorgerufen wird — sie ist, wie wir soeben gesehen haben, ziemlich klein —, so ergibt sich ohne Schwierigkeit, daß die Wärmeentwicklung aus folgenden Teilen besteht:

1. Absorption von Wärme durch Überführung der Säure aus dem inaktiven in den aktiven Zustand;

2. entsprechende Absorption durch Überführung der Basen in diesen Zustand,

3. Wärmeentwicklung infolge der Neutralisation der aktiven Hydrate. [71]

4. Wärmeentwicklung durch eventuelle Ausscheidung fester Salze.

Drücken wir die gesamte Wärmeentwicklung durch T aus und ihre oben unter 1 bis 4 erwähnten Teile durch t_1, t_2, t_3, t_4, so ist also:

$$T = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 ,$$
$$(T - t_4) = t_3 + t_1 + t_2 ,$$

t_3 ist nach der obigen Hypothese konstant $= k$, also ist:

$$T - t_4 = k + t_1 + t_2 .$$

Da nun t_1 vollkommen unabhängig von der Natur der zur Neutralisation verwendeten Base ist, und t_2 unabhängig von der verwendeten Säure, so habe ich bewiesen:

55. Die bei der Neutralisation einer Säure A durch eine Säure B entwickelte Wärme ist — vermindert um die eventuelle Ausfällungswärme — gleich einer Konstanten plus einer Wärmeentwicklung (t_1), die nur von der Natur der Säure abhängt, plus einer andern Wärmeentwicklung (t_2), die nur von der Natur der Base abhängt. Dieser Satz ist durch Versuche von *Thomsen***) bestätigt worden.

*) Siehe: *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie. S. 452 (1883).

**) Siehe: *Lothar Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie. S. 436 (1883).

§ 21. Aktivierungswärme.

Der größeren Einfachheit halber will ich die beim Übergang aus dem aktiven Zustand in den inaktiven entwickelte Wärme die »Aktivierungswärme« der Stoffe nennen. Wenn nun eine Säure sich mit einer Base vereinigt — beide werden als vollkommen aktiv angenommen —, so kann man diesen Vorgang als Verdrängung einer schwachen Säure — des Wassers — durch eine stärkere Säure*) aus ihrem Salz, dem basischen Hydrat, ansehen. Wäre also das Wasser vollkommen aktiv, wie die Salze von starken Säuren mit Wasser, so müßte die Neutralisationswärme des als Säure betrachteten Wassers nach der oben angeführten Hypothese genau gleich der einer starken Säure sein, d. h. [**72**] es dürfte keine Wärmeentwicklung stattfinden. Wenn jedoch dieses vollständig aktive Wasser sich in inaktives umwandelt, so wird seine Aktivierungswärme frei werden. Denn man muß in der Tat annehmen, daß Wasser unmittelbar nach seiner Bildung vollständig aktiv ist, denn es bildet sich durch Verbindung der Ionen H und OH, die eine große Beweglichkeit besitzen. Diese Aktivität verliert sich aber augenblicklich, und es entsteht das gewöhnliche, beinahe inaktive Wasser. Es folgt also:

56. Die Neutralisationswärme, die durch die *Überführung* einer vollkommen aktiven Base oder Säure in Wasser und ein nicht komplexes Salz entwickelt wird, ist nichts anderes als die Aktivierungswärme des Wassers.

Man könnte die Bezeichnung Thermoneutralität der vollkommen aktiven Elektrolyte auf den soeben behandelten Zustand anwenden. Diese Thermoneutralität schließt sich eng an die Hypothese von *Clausius* und *Williamson* an. Wenn zwei oder mehrere elektrolytische Molekeln Ionen austauschen, was in sich schließt, daß diese Molekeln vollkommen aktiv sind, so wird keine Wärmeentwicklung stattfinden; es wird bei diesem Austausch auch keine Arbeit geleistet. Die Ionen sind in ihrer Bewegung um einander vollkommen frei, so daß sie nicht ein Ion von entgegengesetztem Vorzeichen irgend einem andern vorziehen. Deshalb nimmt man an, daß die Möglichkeit eines Ions einem andern von entgegengesetztem Vorzeichen zu begegnen, unabhängig von der Natur desselben ist. Auf diese Hypothese ist die oben entwickelte Theorie begründet.

*) Man könnte ebensogut Wasser als schwache Base betrachten und die Säure als das entsprechende Salz. Das Resultat wäre dasselbe.

Man muß nun bedenken, daß die Aktivität in einer Bewegung der Ionen besteht; damit aber diese Bewegung zustande kommt, muß sich die elektrolytische Molekel, die aus den beiden Ionen besteht, zersetzen. Das gilt für die Hydrate. Bei Salzen ist die Inaktivität durch die Komplexität der Molekeln bedingt, und um ein Salz aktiver zu machen, müssen dessen komplexe Molekeln, wenigstens teilweise, gespalten werden. Mithin muß zur Überführung irgend eines Elektrolyten aus dem inaktiven Zustand in den aktiven eine gewisse innere Zersetzungsarbeit geleistet werden. Diese Arbeit wird durch Temperaturerhöhung geliefert; denn alle Elektrolyte werden aktiver, wenn die Temperatur steigt. Mithin ist mehr Wärme nötig, um die Temperatur eines Körpers zu erhöhen, wenn er elektrolytisch ist, als wenn er es nicht ist. Da nun die Elektrolyte zum großen Teil Flüssigkeiten sind, und die festen Körper elektrolytische Eigenschaften nur in einem wenig merklichen Maße besitzen (s. oben § 14), [**73**], so ist es ziemlich wahrscheinlich, daß die elektrolytischen Stoffe im flüssigen Zustande eine größere spezifische Wärme als im festen Zustande haben. Da es ferner Stoffe gibt, die ihrer Zusammensetzung wegen nicht elektrolytisch sind, z. B. die einfachen Stoffe, so darf, wenn diese Stoffe im festen und flüssigen Zustande verschiedene spezifische Wärmen haben, der Unterschied zwischen diesen im allgemeinen nicht so ausgeprägt sein, wie bei den Elektrolyten. In der Tat verhält es sich so, wie es auch die untenstehende, aus dem Werk von *Berthelot* entnommene Tabelle zeigt. (Bd. I, S. 459):

Mittlere spezifische Wärmen im festen und flüssigen Zustande.

Namen der Stoffe	fest	flüssig
Brom (160)	13.3 (—78° bis —25°)	18.1 (13° bis 58°)
Jod (254)	13,7 (20° bis 107°)	27.5 (107° bis 180°)
Phosphor (62)	11,8 (7° bis 30°)	12,7 (50° bis 100°)
Schwefel (64)	12.8 (13° bis 97°)	15.0 (120° bis 150°)
Quecksilber (200)	6,4 (— 78° bis —40°)	6.7 (10° bis 100°)
Gallium (70)	5.5 (12° bis 23°)	5.6 (13° bis 120°)
Blei (207)	6.50 (0° bis 100°)	8.3 (350° bis 450°)
Zinn (118)	6,63 (0° bis 100°)	7,5 (250° bis 350°)
Wismut (208)	6,41 (0° bis 100°)	7,5 (280° bis 380°)
Wasser (18)	9.0 (— 20° bis 0°)	18.1 (0° bis 100°)
Kaliumnitrat (101)	24.2 (0° bis 100°)	33.5 (361° bis 435°)
Natriumnitrat (85)	23.7 (0° bis 100°)	35.9 (320° bis 430°)
Calciumchlorid (109.5)	37.6 (—21° bis +3°)	60.1 (33° bis 99°)
Natriumphosphat (358)	146,8 (—21° bis + 3°)	267,4 (40° bis 80°)
Natriumchromat (172.5)	72 (berechnet)	115,6 (11° bis 48°).

Die in dieser Tabelle angegebenen spezifischen Wärmen sind die spezifischen Molekularwärmen, also gleich den Produkten der gewöhnlichen spezifischen Wärmen und den Molekulargewichten. Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen der Tabelle und der obigen Folgerung ist so gut, wie man es unter diesen Umständen erwarten kann. [**74**] Die Werte für Br und J sind die einzigen Ausnahmen von der allgemeinen Regel*).

»Wenn ein Stoff aus dem festen Zustand in den flüssigen übergeht, so muß die Art der Bewegung der Molekeln sich ändern; hierzu ist eine gewisse Arbeit nötig und mithin die Absorption einer gewissen Wärmemenge, die man latent nennt. Das Äquivalent dieser absorbierten Wärme besteht in der Leistung einer inneren Arbeit« **). Genau dasselbe kann man von dem Übergang eines Stoffes aus dem inaktiven in den aktiven Zustand sagen, wenn man nur bedenkt, daß es jetzt die Bewegung der Ionen ist, die statt der Bewegung der Molekeln in jenem Falle vergrößert wird. Da die beim Schmelzen eines festen Stoffes, der im allgemeinen inaktiv ist, entstehende Flüssigkeit ein teilweise aktiver Elektrolyt oder ein inaktiver Nicht-Elektrolyt sein kann, so wird man sich vorstellen können, daß im ersten Fall der Stoff zuerst schmilzt und dann von dem inaktiven Zustand in den aktiven übergeht, so daß die durch das Schmelzen absorbierte Wärme aus zwei Teilen besteht: nämlich aus der latenten Schmelzwärme im eigentlichen Sinne und der Aktivierungswärme. Im zweiten Falle wird dagegen die Aktivierungswärme Null sein. In Wirklichkeit sind diese beiden Teile nicht voneinander getrennt, sondern die Summe beider wird als Schmelzwärme bezeichnet; man wird also erwarten müssen, daß die Schmelzwärme im allgemeinen im ersten Falle größer sein wird als im zweiten, was auch in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung steht, wie die untenstehende, den Werken von *Ber-*

---

*) Es sei darauf hingewiesen, daß die am wenigsten mit den Erwartungen übereinstimmende Zahl, die des Jods, revidiert werden muß; denn nach den neuesten Untersuchungen (siehe: *von Fehling*, neues Handwörterbuch der Chemie, Artikel Jod) liegt der Schmelzpunkt des Jods bei 113—115°, während in der obigen Tabelle die mittlere spezifische Wärme zwischen 107—180° angenommen ist. Im allgemeinen sind die Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes für diese Untersuchungen zu vermeiden, da der Zustand, in dem der Stoff sich an dieser Stelle befindet, die Regelmäßigkeit der Erscheinung verdeckt.

**) cf. *Jamin* und *Bouty*, Cours de physique 3. ed. Bd. II p. 315.

thelot (l. c. Bd. 1 S. 423) und von *Jamin* und *Bouty* (l. c. Bd. 3 S. 194) entnommene Tabelle zeigt. [**75**]

Tabelle der Schmelzwärmen.

Stoff	Latente Wärme
Brom (Br)	1,62
Jod (J)	12,8
Schwefel (S)	9,37
Phosphor (P)	5,034
Quecksilber (Hg)	2,83
Blei (Pb)	5,37
Wismut (Sb)	12,64
Zinn (Sn)	14,25
Gallium (Ga)	18,8
Cadmium (Cd)	11,6
Silber (Ag)	21,1 (2,13?)*)
Zink (Zn)	28,13
Platin (Pt)	27,2
Palladium (Pd)	35,2
Legierungen ($Bi_3Pb_2Sn_2$)	4,5
Legierungen (Bi_2PbSn_2)	4,7
Zinnbromid ($SnBr_4$)	7,1
Wasser (H_2O)	79,2
Salpetersäureanhydrid (N_2O_5)	76,7
Hydratische Salpetersäure (HNO_3)	9,5
Monohydrat der Schwefelsäure (H_2SO_4)	8,8
Dihydrat der Schwefelsäure ($H_2SO_3 + H_2O$)	31,7
Hydratische unterphosphorige Säure (H_3PO_2)	29,0
Hydratische phosphorige Säure (H_3PO_3)	37,8
Hydratische Phosphorsäure (H_3PO_4)	25,5
Salzsäurehydrat ($HCl + 2H_2O$)	34,1
Ameisensäure ($HCOOH$)	52,8
Essigsäure (CH_3COOH)	41,6
Natriumnitrat ($NaNO_3$)	63,0
Kaliumnitrat (KNO_3)	47,4
Kaliumnatriumnitrat ($KNO_3 + NaNO_3$)	51,4
Chlorcalciumhydrat ($CaCl_2 + 6H_2O$)	40,7
Natriumchromat ($Na_2CrO_4 + 10H_2O$)	35,7
Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$)	66,8
Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$)	78,2

[76]

*) Die Zahl 21,1 ist von *Jamin* und *Bouty* angegeben worden, die Zahl 2,13 von *Berthelot*.

Die Zahlen für Zinnbromid, für hydratische Salpetersäure und für monohydratische Schwefelsäure sind sehr bemerkenswert. Nach *Bleekrode* sind die Zinnsalze der Halogene nicht merklich*) elektrolytisch leitend, was mit der Zahl 7,1 übereinstimmt, welche bedeutend kleiner ist als die der andern Salze. Nach *Kohlrausch* und *Nippoldt***) besitzt von allen Lösungen der Schwefelsäure diejenige, deren Zusammensetzung der Formel H_2SO_4 entspricht, ein Minimum der Leitfähigkeit, mithin ist H_2SO_4 vielleicht ein Nichtleiter, und die schwache Leitfähigkeit dieses Stoffes rührt von geringen Mengen $H_2SO_4 + H_2O$ und von SO_3 her. Man könnte glauben, daß eine analoge Ursache für die geringe latente Wärme der hydratischen Salpetersäure vorliegt, aber im allgemeinen ist man nicht berechtigt, eine so weitgehende Übereinstimmung zu erwarten. Die Übereinstimmung zwischen der Tabelle und der Theorie ist vollkommen zufriedenstellend.

Die meisten Chemiker sind geneigt, zwischen den verschiedenen chemischen Stoffen das Wirken einer sogenannten Affinitätskraft anzunehmen. Alsdann wäre die durch chemische Prozesse erzeugte Wärme eine potenzielle Energie, die durch die Reaktion in kinetische übergeführt wird. *Berthollet* neigt einer solchen Ansicht zu und wird durch sie zu der notwendigen Folgerung geführt, daß die chemischen Verbindungen keine konstante Zusammensetzung haben; ein Resultat, das allgemein als falsch angesehen wird (siehe § 23). Anderseits sprechen eine Reihe von Umständen für die entgegengesetzte Ansicht, daß nämlich die durch chemische Prozesse entwickelte Wärme der latenten Wärme analog sei. Nach den Untersuchungen von *H. Sainte-Claire Deville*, *Debray*, *Troost*, *Isambert*, *Ditte*, *Naumann* und anderer Gelehrter derselben Schule***) wird niemand die vollkommene Analogie zwischen der Dissociation, z. B. der des Calciumcarbonates und der Verdampfung irgend einer Flüssigkeit leugnen können.

Die oben gegebene Theorie führt aber mit Notwendigkeit zu der letzteren Ansicht. Sie steht also auch in dieser Beziehung in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen.

---

*) *Bleekrode*, Wied. Ann. Bd. 3, S. 190 (1878).
**) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. 159, S. 246 (1876).
***) Siehe *Berthelot*, l. c. S. 98 ff.

§ 22. Vergleich zwischen einigen gefundenen [77] und berechneten Zahlen.

Ostwald hat eine Tabelle der relativen Affinitätskoeffizienten*) der verschiedenen Säuren aufgestellt, in der er den Koeffizienten der Salpetersäure gleich 1 setzt. Da die von *Ostwald* gegebene Definition vollkommen mit der der Avidität nach *Thomsen* übereinstimmt, und da dieser Forscher eine Tabelle der Aviditäten zusammengestellt hat, so gebe ich diese beiden Tabellen nacheinander wieder. Nach dem Vorhergehenden kann man mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Säuren, Salze und Basen die Aviditäten berechnen. Jedoch liegt der Fall nicht immer so einfach, wie bei der Verdrängung einer Säure durch eine andere; denn, wenn man z. B. Salzsäure und Schwefelsäure mit derselben Base mischt, so bildet sich Bisulfat, und die Avidität ändert sich mit der Bildung des sauren Salzes (s. oben § 10). Das Verhältnis des sauren Salzes zu den andern reagierenden Stoffen vermindert sich jedoch mit der Verdünnung, daher variiert die Avidität der Schwefelsäure bei verschiedenen Verdünnungen zwischen den Zahlen 0,5 und 0,9 (s. oben § 12). Die Oxalsäure hat sogar zwei saure Salze: das Bioxalat und das Tetroxalat, so daß die Verhältnisse noch komplizierter sind. Aber es liegt auch noch eine andere Schwierigkeit vor. Die verwendeten Aktivitätskoeffizienten gelten in Ermangelung besserer Zahlen nur für Lösungen, die den betreffenden Stoff allein enthalten; bei chemischen Reaktionen sind aber mehrere Stoffe zugegen. Die Gegenwart anderer Stoffe vermindert nun die Aktivitätskoeffizienten in derselben Weise wie dies größere Konzentrationen desselben Stoffes tun. Aber der Einfluß der Konzentration ist für verschiedene Stoffe sehr ungleich, so daß schwache Hydrate bedeutend mehr durch diesen Umstand beeinflußt werden als Salze der starken Hydrate. Es ist also anzunehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten, die durch Gegenwart fremder Stoffe am meisten vermindert werden, die der schwachen Hydrate sind; da nun der Aktivitätskoeffizient in gewisser Beziehung ein Ausdruck für die Stärke des Hydrates ist (s. § 5), so werden die schwachen Hydrate in Wirklichkeit ein wenig schwächer sein, als die Berechnung ergibt.

[78] Die Bestimmung der Aviditäten erfolgte in der Weise,

*) Siehe oben § 12.

daß man äquivalente Mengen beider Säuren die äquivalente Menge einer Base (gewöhnlich NaOH) zwischen sich teilen ließ. Das Verhältnis zwischen den Bruchteilen der Base, deren sich beide Säuren bemächtigen, drückt das Verhältnis der Aviditäten der beiden Säuren aus. Die Berechnung ist so ausgeführt worden, daß für die Schwefelsäure zwei Zahlen berechnet worden sind, von denen die eine dann gilt, wenn sich kein saures Salz bildet, die andere, wenn sich kein neutrales Salz bildet. Bei der Phosphorsäure (H_3PO_4) habe ich angenommen, daß sich nur das saure Salz bildet, in dem nur ein H durch Metall ersetzt ist; diese Annahme wird nahezu richtig sein, da bei der Reaktion ein großer Überschuß an freier Säure vorhanden ist. Die einzigen Säuren, von denen für die Berechnungen ausreichende, numerische Werte vorliegen, sind die folgenden: HNO_3, HCl, HJ, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4 und CH_3COOH. Die Base, für die die Berechnung durchgeführt ist, ist in den Fällen, wo dies möglich war, NaOH, (für HNO_3, HCl, HJ, CH_3COOH), in den andern Fällen KOH. Aus der Formel (s. § 10):

$$(1-x)(1-nx)\,\alpha\cdot\delta = x^2\beta\gamma,$$

(wo $n=1$, außer für H_2SO_4, wo $n=2$ und für H_3PO_4, wo $n=3$ ist), erhält man die folgenden Werte; zum Vergleich sind die von *Ostwald* und *Thomsen* erhaltenen Werte mit angeführt:

Aviditäten der Säuren:[31])

	Ostwald	*Thomsen*	berechnet.
HNO_3	100	100	100
HCl	98	100	92
HBr	—	89	86
HJ	—	79	92
H_2SO_4	50—90	49	47,6—85
H_3PO_4	—	13	21,7
$C_2H_4O_2$	1,23	3	8,2.

Zur Beurteilung des Wertes dieser Zahlen erwähne ich folgende Stelle von *Ostwald*: »Ich wiederhole nochmals, daß diese Zahlen sehr beträchtliche Unsicherheiten enthalten, indessen glaube ich doch, daß die Reihenfolge auch bei genauerer Bestimmung keine wesentliche Veränderung erfahren wird« *).

*) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 18, S. 362, (1878).

[**79**] Die Übereinstimmung muß also als ausreichend betrachtet werden, wenn die Reihenfolge der gefundenen und berechneten Werte die gleiche ist. Diese Reihenfolge ist jedoch in den verschiedenen Tabellen nicht vollkommen die gleiche. So ist z. B. die Reihenfolge von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure nach den Versuchen von *Ostwald* eine andere als nach *Thomsen*. Nach *Thomsen* ist die Reihenfolge: HCl, HBr und HJ, wo HCl am stärksten ist, nach *Ostwald* ist sie gerade umgekehrt, d. h.: HJ, HBr und HCl*), wie seine volum-chemischen und optisch-chemischen Untersuchungen ergeben. Man darf also der Verschiedenheit der beobachteten und berechneten Werte in dieser Beziehung keine zu große Wichtigkeit beimessen. Die berechneten Zahlen der schwachen Säuren sind auch viel größer als die beobachteten, was ich oben erklärt habe. Den Grund für die Veränderlichkeit der Avidität der Schwefelsäure und anderer Säuren mit der Verdünnung habe ich in § 12 angegeben.

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle sind die einzigen, die einen Vergleich zwischen der Erfahrung und der sich auf die neue Theorie stützenden Berechnung gestatten.

§ 23. Übersicht über die früheren Theorien.

»*Berthollet* hat zuerst die chemische Massenwirkung experimentell untersucht und vom theoretischen und allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet« **). Er ist von der Ansicht***) ausgegangen, daß »Kräfte, die chemische Erscheinungen hervorrufen, von der gegenseitigen Anziehung der Molekeln herrühren; man hat dieser den Namen Affinität gegeben, um sie von der astronomischen Anziehungskraft zu unterscheiden. Es ist möglich, daß beide nur eine und dieselbe Eigenschaft sind.« [**80**] Aber da nun »die astronomische Anziehungskraft« proportional dem Produkte der wirkenden Masse ist, so ist

*) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 18, S. 354, Tab. III und S. 363 (1878).

**) *Berthollet*, Essai de statique chimique, Paris 1803, ferner in einem früheren Werke »Recherches sur les lois de l'affinité«, Paris (1801), das ich jedoch nicht einsehen konnte. Die angeführten Worte sind dem Werke von *Lothar Meyer* »Die modernen Theorien der Chemie«, (Breslau 1883), Bd. 3, entnommen, das ich im folgenden öfters zitieren werde.

***) *Berthollet*, Essai usw., S. 1.

anzunehmen*), daß die gleiche Eigenschaft auch der »gegenseitigen Anziehung der Molekeln der Stoffe zuzuschreiben sei«. Er hat diese Ansicht folgendermaßen ausgesprochen. »Jede in eine Verbindung eintretende Substanz wirkt entsprechend ihrer Affinität und ihrer Menge«. Er nimmt an, daß die Affinität einer Säure zu einer Base umgekehrt proportional der Säuremenge ist, die für die Neutralisation nötig ist. In dieser Anschauungsweise wird die nach dem heutigen chemischen Sprachgebrauch entsprechende Affinität total vernachlässigt. Dagegen werden die Prinzipien der Stöchiometrie vollkommen erfüllt. Endlich hat er gezeigt, daß der Aggregatzustand des Stoffes die chemischen Prozesse beträchtlich beeinflußt. Wenn gleichzeitig mehrere Säuren und Basen in einer Lösung vorhanden sind, so bilden sich zuerst alle möglichen Verbindungen dieser Säuren und Basen. Von diesen Verbindungen scheiden sich die gasförmigen und wenig löslichen aus der Lösung ab; dadurch wird das Gleichgewicht zwischen den Verbindungen gestört, und es bilden sich neue Mengen, um die verschwundenen zu ersetzen. Auf diese Weise schreitet der Prozeß fort, indem immer neue Mengen der gasförmigen und wenig löslichen Stoffe sich bilden und verschwinden, wodurch hauptsächlich diese Stoffe auf Kosten der andern entstehen. Er hat auch gezeigt, daß die vorauszusehenden Reaktionen in Übereinstimmung mit den damals bekannten Erfahrungen waren.

Dieses ganze System besitzt nur eine einzige Unvollkommenheit, die auf dem Mangel an richtigen Versuchen beruht. Alle Säuren erscheinen nämlich, wenn man äquivalente Mengen vergleicht, gleich stark, was mit den bedeutend ausgedehnteren Erfahrungen von heute nicht im Einklange steht. Alle gegen *Berthollets* Theorie geltend gemachten Einwände richten sich gegen diesen Punkt**). Ich habe schon gezeigt, wie die oben entwickelte, der *Berthollet*schen nahe verwandte Theorie diese Schwierigkeiten durch die Annahme vermeidet, daß die aktiven

*) *Guldberg* und *Waage* sind anderer Ansicht (Etudes sur les affinités, S. 1 (1867).

**) Wenn man von den Einwänden absieht, die gegen die Ansicht einer variablen Zusammensetzung der Stoffe gemacht worden sind. *Berthollet* nahm zwischen 2 Substanzen, z. B. einer Säure und einer Base eine Anziehung an. Ist nun z. B. die Base im Überschuß vorhanden, so muß man nach seinen Voraussetzungen annehmen, daß trotzdem alle Teile der Base in gleichem Maße von der Säure angezogen werden, d. h. das entstehende Salz hat keine konstante Zusammensetzung (s. auch § 21).

Mengen aller Säuren und Basen gleich stark sind. [81] »*Berthollet* schließt also jeden Gedanken an eine auswählende Affinität aus«, was auch meine Theorie tut.

Ein anderer Einwand ist vom Standpunkt der Theorie von *Guldberg* und *Waage* aus gemacht worden. *Waage**) sagt: »Unsere Erfahrungen zeigen, daß die Ansicht von *Berthollet* über die chemische Unwirksamkeit der unlöslichen und gasförmigen Stoffe falsch ist«**). Ich habe aber oben bewiesen, daß die Stoffe, in bezug auf welche ein Gleichgewicht heterogen ist, einen merklichen Einfluß auf dieses Gleichgewicht nur durch die im Lösungsmittel vorhandenen Mengen ausüben. Ich habe also auch in diesem Falle die *Berthollet*schen Anschauungen wieder zur Geltung gebracht.

Ganz neuerdings, hauptsächlich seit der Begründung der mechanischen Wärmetheorie, hat man eine Theorie aufgestellt, der zufolge der chemische Effekt durch die bei der Reaktion freiwerdenden Wärmemengen geregelt wird. *Berthelot* hat diese Theorie am meisten ausgebildet und bestätigt; er spricht das fundamentale Prinzip in folgender Weise aus:***) »Jede chemische, ohne eine fremde Energie eintretende Veränderung führt zur Bildung des Stoffes oder Systems von Stoffen, die die größte Wärmemenge entwickeln.« Die Schwierigkeiten dieser Theorie bestehen hauptsächlich in der Einführung fremder Energien verschiedener Art, z. B. Wärmeenergie, elektrische Energie, Lichtenergie und Zerfallsenergie, von denen die erste und die letzte am stärksten und gewöhnlich allein wirken. Durch Zuführung von Wärmeenergie ist das Prinzip der maximalen Arbeit bei hohen Temperaturen ungültig. Die Zerfallsenergie beeinflußt die durch das genannte Prinzip†) vorausgesehenen Vorgänge in Lösungen. In diesen Fällen stellen sich gewöhnlich Gleichgewichte ein, über deren Natur *Berthelot* ähnlicher Ansicht ist, wie *Guldberg* und *Waage*††), deren Folgerungen in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie von *Berthollet* sind. [82] »Die Bedingungen der relativen Mengen

*) *Waage*, Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlingar 1864, S. 44 (1865), siehe auch *Lothar Meyer* l. c., S. 503.

**) Meistens nennen die Autoren unberechtigterweise die wenig löslichen Stoffe unlöslich.

***) *Berthelot*, Essai usw., Bd. 2, S. 421.

†) Vgl. oben § 7 und 12.

††) Nach *Berthelots* eigener Aussage l. c., S. 93.

und der Eliminationen durch Flüchtigkeit beherrschen diese Gleichgewichte vollkommen in Übereinstimmung mit den Gesetzen von *Berthollet*, die in diesem Falle volle Anwendung finden« *).

Nach der Ansicht von *Berthelot* kann sich, wenn der Prozeß nicht durch eine fremde Energie gestört wird, nur ein Salz bilden, wenn man zwei Säuren mit einer Base, und zwar von jedem ein Äquivalent zusammenbringt. Nach den Untersuchungen von *Thomsen* und *Ostwald* (s. § 22) werden jedoch beide möglichen Salze gebildet, man muß also stets eine fremde Energie, die des Zerfalls, annehmen. Deshalb sagt *Ostwald***): »Bekanntlich ist *Berthelot* in letzter Zeit dahin gelangt, auch die stabilsten Verbindungen als teilweise dissoziiert anzusehen, um die Reaktionen, die seinem Prinzip entgegen sind, erklären zu können, wodurch das Prinzip seine Bedeutung zur Vorausbestimmung der Reaktionen allerdings gänzlich verliert.«

Durch eine große Anzahl neuer theoretischer und experimenteller Gründe ist *Lothar Meyer* zu der Folgerung geführt worden, daß es »sehr viele Fälle gibt und geben muß, für die *Berthelot*s Grundsatz nicht zutrifft und nicht zutreffen kann« (s. das erwähnte Werk S. 442). Diese Untersuchungen sind zu ausgedehnt, als daß ich sie alle an dieser Stelle wiedergeben könnte, deshalb beschränke ich mich darauf, auf das angeführte Werk zu verweisen. Nach dem Gesagten ist jedoch klar, daß es sehr zweifelhaft ist, ob die Theorie von *Berthelot* die chemischen Erscheinungen genügend zu erklären vermag.

Nach der Ansicht von *Lothar Meyer* gibt die Theorie von *Guldberg* und *Waage* die experimentell gefundenen Werte jetzt am besten wieder. Sie hat sich sehr langsam entwickelt, und man kann drei verschiedene Phasen unterscheiden, die durch drei über diesen Gegenstand veröffentlichte Abhandlungen gekennzeichnet sind. [**83**] Die erste erschien in vielen kleinen Abschnitten in der »Christiania Videnskabs-selskabs Forhandlinger«***) des Jahres 1864 und 1865 (S. 35—45, 92—94, 111—120 und 220—249) die zweite unter dem Titel »Études sur les affinités chimiques« (Programm der Universität Christiania 1867†) und die dritte in dem Journal für praktische

*) *Berthelot* l. c., S. 494.

**) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 25, S. 19 (1881).

***) *Ostwald*s Klassiker 104. S. 3—9.

†) Siehe *Ostwald*s Klassiker 104, S. 10—125.

Chemie, Bd. 19, S. 69—114 (1879)*). In den beiden ersten Abhandlungen zeigen die Autoren, ebenso wie *Berthollet*, daß die zwischen zwei verschiedenen Substanzen wirksamen Kräfte bestrebt sind, eine gegenseitige Einwirkung der Stoffe hervorzurufen. Ist ein System von vier Stoffen, von denen zwei zusammengehörig und zwei andere entgegengesetzt sind, im Gleichgewicht, und sind anfänglich die Mengen p, q, p_1, q_1 in Äquivalenten vorhanden, und die Menge x des ersten Stoffes sei umgesetzt, so herrscht Gleichgewicht zwischen den Anziehungskräften, wenn

$$\alpha (p - x)^a (q - x)^b = \alpha_1 (p_1 + x)^{a_1} (q_1 - x)^{b_1},$$

wo die beiden Seiten der Gleichung die wirkenden Kräfte darstellen. Mithin sind diese Kräfte nicht proportional den Mengen (Massen) der Stoffe, sondern Potenzen dieser Mengen, so daß a, b, a_1 und b_1 von sehr verschiedener Größe sein können.

Auf diese Weise wird verständlich, warum sich sehr oft nur eine sehr kleine Menge eines der zusammengehörigen Stoffpaare bilden kann (s. S. 40 der ersten Abhandlung). Sie erklären diesen Umstand mit folgenden Worten näher: »Wie man sieht, haben wir in unserer Theorie die Ansicht von *Berthollet* angenommen, daß die bei einer chemischen Reaktion wirksamen chemischen Kräfte von der Größe der Massen abhängen. Dagegen ist das Gesetz von *Berthollet* über die Massenwirkung, nach dem die Affinität immer proportional der Masse ist, auf die eklatanteste Weise durch unsere Untersuchungen widerlegt worden (S. 44). Trotz dieser bestimmten Opposition gegen die Theorie von *Berthollet* haben die genannten Gelehrten dennoch in ihrer zweiten Abhandlung sich der Ansicht angeschlossen, daß die chemische Kraft proportional der Masse ist, d. h. sie haben $a = b = a_1 = b_1 = 1$ gesetzt. Sie sagen an dieser Stelle (S. 6): »Wir haben aus unseren Erfahrungen gefolgert, daß die Kraft proportional dem Produkt der aktiven Massen beider Stoffe ist«. [84] Sie sagen, der Grund dafür, daß sie in ihrer ersten Abhandlung andere Kräfte als diese angenommen haben, sei folgender: es gebe einen qualitativen Unterschied zwischen der Wirkung der beiden Stoffe A und B. »Auch die Erfahrungen zeigen einen solchen qualitativen Unterschied zwischen beiden Stoffen, denn durch Verdoppeln, Verdreifachen etc. der Masse

*) *Ostwalds* Klassiker 104, S. 126.

von A erhält man nicht das gleiche Resultat, wie wenn man die Masse von B verdoppelt, verdreifacht etc.« Sie erklären diese Erscheinung in der zweiten Abhandlung, indem sie hypothetisch »wirksame Kräfte« annehmen, als Einfluß »fremder, bei der Reaktion anwesender Stoffe.« Solche Stoffe x, y, z können in der »Wirkungssphäre« vorhanden sein. Diese Stoffe sind dadurch kenntlich, daß sie durch die »wirksamen Kräfte« keine Veränderung erleiden. Zwischen diesen Stoffen und den Stoffen A und B sowie zwischen den letzteren Stoffen selbst finden chemische Anziehungen statt. Diese Anziehungen geben sich als Kräfte kund, die die Reaktion zwischen A und B zu beschleunigen oder zu verlangsamen suchen; »diese Wirkungen werden erst merklich, wenn die Reaktion stattfindet« *).

Fassen wir nun diese verschiedenen Hypothesen ins Auge:

1. Das, was über die Hypothese einer chemischen Anziehung bei Behandlung der *Berthollet*schen Theorie gesagt wurde, gilt auch hier. Diese Hypothese ist nicht sehr plausibel.

2. Aktive Kräfte wirken zwischen den »fremden Stoffen« y z und dem Stoffe A. Sie üben einen Einfluß auf A aus, aber nicht auf die fremden Stoffe. Hat man jemals von einer Kraft sprechen hören, die zwischen zwei Stoffen so wirkt, daß die Aktion und die Reaktion verschieden sind? Dies würde bei den aktiven Kräften der Fall sein.

3. Die aktiven Kräfte, die zwischen den »fremden Stoffen« und dem Stoff A wirken, sind nur aktiv, wenn die Reaktion zwischen A und B stattfindet. Solche Kräfte sind unzulässig.

Es ist klar, daß, wenn eine Erscheinung durch ein gewisses Gesetz geregelt ist, man dieses durch eine Formel um so leichter wird ausdrücken können, je mehr Konstanten man in dieser Formel experimentell bestimmen kann. Aber um soviel weniger Wert hat die Formel auch. Die wirkenden Kräfte sind solche Konstanten. Mithin also wird, je größer der hypothetische Einfluß dieser Kräfte ist, um so zweifelhafter der Wert der entsprechenden Formel sein. [85] Überdies hat man die Versuche auch unter der Annahme berechnet, daß die wirkenden Kräfte gleich Null sind, und dennoch hat die Rechnung mit der Erfahrung sehr gut übereingestimmt. Diese

*) Siehe S. 8, 9, und 12 l. c.

Gründe reichen aus, diese hypothetischen Kräfte zu beseitigen; dennoch kann man den Einfluß fremder Stoffe nicht leugnen, und in § 13 habe ich eine natürliche Erklärung dieses Einflusses gegeben.

In der dritten Abhandlung haben die Autoren eine neue Betrachtungsweise für diese Reaktionen eingeführt. »Zwischen den p Molekeln eines Stoffes A, die in der Volumeneinheit enthalten sind, ist im allgemeinen nur ein Teil a befähigt, bei einem Zusammenstoß auf die Molekeln eines Stoffes B einzuwirken. Ebenso sind unter den in der Volumeneinheit enthaltenen q Molekeln von B nur ein Bruchteil b in einem Zustand, der sie befähigt, eine Einwirkung auf die Molekeln von A auszuüben; mithin befinden sich in der Volumeneinheit $a \cdot p$ Molekeln von A und $b \cdot q$ Molekeln von B, welche befähigt sind, sich umzusetzen, wenn sie miteinander zusammentreffen, so daß die Anzahl solcher Zusammenstöße durch das Produkt $a \cdot p \cdot b \cdot q$ ausgedrückt wird und die Geschwindigkeit der Umbildung in neue Stoffe durch die Formel:

$$\varphi \cdot a \cdot p \cdot bq = k \cdot p \cdot q,$$

wenn man der Einfachheit halber $k = \varphi \cdot q \cdot b$ setzt«.

Hat man also die vier Stoffe $I_1 J_1$, $I_2 J_2$, $I_1 J_2$, $I_2 J_1$, so wird sich zwischen ihnen ein Gleichgewicht einstellen, sobald die von einem Stoffe zerstörte Menge gleich der in derselben Zeit neu gebildeten Menge ist, was zu der Gleichgewichtsbedingung:

$$k\, p\, q = k_1\, p_1\, q_1$$

führt, wo k_1, p_1, q_1 den k, p und q entsprechende Zahlen sind, die zu den Stoffen $I_1 J_2$ und $I_2 J_1$ gehören, wenn k, p und q den Körpern $I_1 J_1$, $I_2 J_2$ angehören.

Diese Anschauungsweise ist der von mir soeben entwickelten sehr ähnlich und führt auch zu denselben Gleichgewichtsformeln. Sie ist auch viel anschaulicher und natürlicher als die andere, die durch hypothetische Kräfte die Reaktion hervorbringen läßt.

[**86**] Alles dieses gilt für homogene Gleichgewichte. Für heterogene Systeme soll sich nach *Guldberg* und *Waage* ein merklicher Einfluß der Trennungsfläche geltend machen und das Gleichgewicht bestimmen. Dann müßte aber die aktive Masse des Stoffes, in bezug auf den das System heterogen

ist, der Ausdehnung der Trennungsfläche proportional sein, was der Erfahrung widerspricht; denn die aktive Masse ist konstant. Das folgt auch aus meiner Theorie. Übrigens habe ich in § 13 einen Versuch erwähnt, der nach *Ostwald* für die Theorie von *Guldberg* und *Waage* »verhängnisvoll*) ist«, den aber meine Theorie erklärt.

*) *Ostwald*, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 24, S. 497 (1881).

[87] Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit habe ich zuerst die Annahme wahrscheinlich gemacht, daß Elektrolyte in zwei verschiedenen Formen auftreten können: in einer aktiven und in einer inaktiven, so daß der aktive Teil unter denselben äußeren Bedingungen (Temperatur und Verdünnung) immer einen gewissen Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyten ausmacht. Der aktive Teil leitet die Elektrizität und ist mithin tatsächlich elektrolytisch, der inaktive Teil jedoch nicht. Ferner habe ich festgestellt, daß das Vorhandensein von Kreisströmen die notwendige Folge der Hypothese von *Clausius* und *Williamson* ist. An diesen Kreisströmen nehmen nur die aktiven Molekeln teil. Die an Kreisströmen teilnehmenden Molekeln werden nach dem Schema der doppelten Umsetzung zersetzt, wodurch andere Elektrolyte sich bilden. Auf dieser Grundlage habe ich eine chemische Theorie der Elektrolyte begründet, die auf sehr annehmbaren Voraussetzungen beruht und daher einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt. Sie führt zu Formeln für die chemischen Prozesse, die den von *Guldberg* und *Waage* *) abgeleiteten sehr ähnlich sind, und die durch eine große Zahl von Experimenten bestätigt wurden. [88] Ich habe auch gezeigt, daß die Resultate dieser Theorie sehr gut mit den Ansichten von *Berthollet* übereinstimmen. Vorläufig habe ich den Aktivitätskoeffizient gleich der molekularen Leitfähigkeit gesetzt. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Zahlen und die auf diese Weise vorausgesehenen Reaktionen stimmen sehr gut mit den experimentellen Tatsachen überein. Aus dieser Theorie habe ich eine Anzahl elektro-chemischer Gesetze abgeleitet, u. a. die von *Faraday* und *Hittorf*, ferner habe ich mit

*) Die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Theorie wird in hohem Maße dadurch vermehrt, daß ich bei Ableitung der oben gegebenen Formeln die Gleichungen von *Guldberg* und *Waage* vollkommen ignoriert habe, von deren Existenz ich keine Kenntnis hatte, bevor ich das Werk von *Lothar Meyer* kennen lernte; dies war erst der Fall, als der größte Teil dieser Abhandlung bereits geschrieben war. Mithin habe ich diese Formeln ohne jede Voreingenommenheit aufgestellt, nur geleitet durch die Theorie von *Clausius* und *Williamson* und durch die Annahme, daß die Elektrolyte aus einem aktiven und einem inaktiven Teil bestehen.

Hilfe der Hypothese, daß alle Elektrolyte eine konstante Zusammensetzung haben, die Notwendigkeit von Äquivalentgewichten für alle Stoffe, die Ionen bilden können, bewiesen. (Gesetz von *Richter*.) Aus den Angaben über die Veränderung der molekularen Leitfähigkeit und der Löslichkeit habe ich eine Anzahl Erscheinungen abgeleitet, die in den chemischen Gleichgewichten bei Verdünnung, Erhitzung, und Hinzufügen von »fremden Stoffen« eintreten. Endlich habe ich mit Hilfe einer nach dem heutigen Stand der Thermochemie sehr wahrscheinlichen Hypothese die hauptsächlichen Sätze der Thermochemie abgeleitet, u. a. auch das Prinzip der maximalen Arbeit, Sätze, die, wie ihre Ableitung lehrt, nicht für alle speziellen Fälle, sondern nur »im allgemeinen« gelten. Endlich habe ich gezeigt, daß die Natur der chemischen Energie der der latenten Wärme, z. B. der der Verdampfungswärme, analog ist, womit die Größen der latenten spezifischen Wärmen und die Erscheinungen der Dissoziation übereinstimmen.

Alle diese Sätze und Gesetze sind den verschiedensten Teilen der Chemie entnommen, und da die Theorie für die untersuchten Fälle mit den Tatsachen so gut übereinstimmt, ist es wahrscheinlich, daß dies auch allgemein der Fall ist. Ferner habe ich festzustellen versucht, daß die Unterschiede zwischen meiner Theorie und derjenigen, welche nach dem Ausspruch von *Lothar Meyer* jetzt am wahrscheinlichsten ist, nur in Ansichten der Autoren jener Theorie begründet sind, die sich bei genauerer Untersuchung sowohl vom theoretischen als auch vom experimentellen Standpunkt als unhaltbar erweisen. Deshalb habe ich mich mehr als *Guldberg* und *Waage* der Theorie von *Berthollet* angeschlossen. Gerade dieser Umstand spricht meiner Meinung nach zugunsten der oben entwickelten Theorie*). [**89**] Ich will aber noch schwerwiegendere Gründe hierfür angeben. Aus der Theorie von *Guldberg* und *Waage***) kann in ihrer gegenwärtigen Form kaum auch nur ein sehr kleiner Teil der oben angegebenen Sätze und

---

*) *Lothar Meyer* sagt in seinem angeführten Werke (S. 389): »Es steht zu erwarten, daß mit fortschreitender Kenntnis eine berichtigte *Berthollet*sche Auffassung mehr und mehr wieder zu Ansehen und Geltung gelangen wird.«

**) Ebenso wie aus keiner andern der bisher aufgestellten Theorien. Ich habe die obige Theorie besonders mit der von *Guldberg* und *Waage* verglichen, weil sie nach *Lothar Meyer* die beste aller bisher aufgestellten ist.

Gesetze abgeleitet werden. Die für die Vorausbestimmungen der Reaktionen nötigen Konstanten können nach der neuen Theorie näherungsweise aus andern Konstanten abgeleitet werden, die aus andern Teilen der Wissenschaft bekannt sind. Einige der oben gegebenen Sätze, die mit der Erfahrung übereinstimmen, stehen mit der Theorie von *Guldberg* und *Waage* im Widerspruch. Die jeder elektrolytischen Theorie und auch der Hypothese von *Clausius* und *Williamson* in ihrem ursprünglichen Zustande anhaftende Schwierigkeit wird durch die neue Theorie vollkommen beseitigt. Da diese überdies auf den wahrscheinlichsten Grundlagen aufgebaut ist und vollkommen frei von jeder Hypothese, wie und ob sich die Affinität von den physikalischen Kräften unterscheidet, so will es mir scheinen, daß diese Theorie unzweifelhaft allen bisher veröffentlichten chemischen Theorien vorzuziehen ist.

Sicherlich wird man einwerfen können, diese Theorie gelte nur für Elektrolyte, während die früheren Theorien alle Substanzen umfassen; dagegen mache ich geltend, daß die chemischen Kenntnisse zum größten Teil auf Reaktionen der Elektrolyte beruhen; sie scheinen in der chemischen Wissenschaft dieselbe Rolle zu spielen, wie die Gase in der mechanischen Wärmetheorie. Übrigens hat die Bezeichnung »Elektrolyt« nach dem Gesetz von *Hittorf* eine viel größere Ausdehnung, als man ihr beizulegen gewöhnt ist. Mithin scheinen Reaktionen im allgemeinen eine ziemlich große Analogie mit der der Elektrolyte zu haben, so daß man vielleicht in Zukunft die für Elektrolyte gegebene Theorie so weit wird erweitern können, daß sie mit einigen Änderungen für alle Stoffe gilt.



Anmerkungen.

Svante August Arrhenius wurde am 19. Februar 1859 im Schlosse Wijk am Mälarsee unweit Upsala als zweiter Sohn des Ingenieurs *Svante Gustav Arrhenius* geboren. Er stammt aus einer Familie von Landwirten, die den griechisch klingenden Namen nach dem Landhof Arena (= Flußufer) im 18. Jahrhundert nach damaliger Sitte annahm. Der Vater *A.*s sowie dessen Brüder siedelten nach Upsala über, wo der Vater fiskalischer Beamter der Universität wurde. *Arrhenius* absolvierte das Maturitätsexamen 1876 in Upsala und studierte an der dortigen Universität; 1878 wurde er Kandidat der Philosophie und 1884 Lizentiat. In demselben Jahre promovierte er als Doktor und erhielt eine Dozentur für physikalische Chemie.

Seine Doktorschrift, die vorliegende Arbeit, wurde 1882 bis 1883 im physikalischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Stockholm experimentell ausgearbeitet. Der zweite theoretische Teil ist im Mai 1883 im Elternhause zu Upsala geschrieben worden. Die Arbeit fand bei den Autoritäten der Universität sehr wenig Anerkennung, doch erwarb sie dem Verfasser die lebhafte Anerkennung *Ostwalds*, der durch sie veranlaßt wurde, seinen Satz vom Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung der Säuren näher zu prüfen. Gleich darauf besuchte *Ostwald* Upsala und veranlaßte die Ernennung *A.*s zum Privatdozenten.

Im Jahre 1886 erhielt *Arrhenius* ein bedeutendes Reisestipendium von der Akademie der Wissenschaften in Stockholm zu weiterer Ausbildung in der physikalischen Chemie. Er arbeitete dann in den Instituten von *Ostwald* (Riga 1886), *Kohlrausch* (Würzburg 1886—1887), *Boltzmann* (Graz 1887), *van't Hoff* (Amsterdam 1888) und *Ostwald* (Leipzig 1888). In Würzburg erhielt er Kenntnis von der Arbeit *van't Hoff*s

über die Analogie zwischen Gasen und Lösungen und stellte bald darauf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf. 1891 erhielt er einen Lehrauftrag für Physik an der Universität Stockholm, 1895 wurde er daselbst Professor für Physik und behielt diese Stellung, bis er 1905 zum Vorstand des physikalisch-chemischen *Nobel*-Institutes ernannt wurde. 1897—1902 war er Rektor der Universität, erhielt 1902 die *Davy*-Medaille und 1903 den *Nobel*preis für seine Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation.

Über die Entstehung der vorliegenden Abhandlungen hat Herr Prof. *Arrhenius* dem Herausgeber freundlichst die folgenden Mitteilungen zukommen lassen:

»Bei den Vorlesungen, die mein Lehrer der Chemie, Prof. *Cleve*, in Upsala hielt, wurde hervorgehoben, es sei unmöglich, den Molekularzustand von Stoffen zu bestimmen, die wie Rohrzucker nicht in den Gaszustand übergeführt werden können. Ich erkannte richtig, daß dies ein großer Übelstand sei, durch dessen Abhilfe ein wesentlicher Fortschritt in der Chemie erzielt werden könnte. Zur selben Zeit führte *Raoult* seine grundlegende Arbeit, die mir noch unbekannt war, aus.

Ich stellte mir vor, die Bestimmung der Leitfähigkeit von Salzen in Lösungen, die neben Wasser eine größere Menge fremder Nichtleiter enthielten, könnte einen Aufschluß über deren Molekulargewicht ergeben (vgl. Satz 9 S. 53); die neueren Untersuchungen von *Walden* zeigen jedoch, daß die innere Reibung dabei gemäß Satz 7 S. 53 die Hauptrolle spielt. Die nähere Untersuchung der Leitfähigkeit richtete meine Aufmerksamkeit darauf, daß der leitende Bruchteil der Salzmolekeln in erster Linie berücksichtigt werden müßte. Bei der Erörterung der Dissertation wurde es vom Opponenten der Fakultät, Dr. *A. G. Ekstrand*, als eine große Schwierigkeit hervorgehoben, daß ich einen Zerfall der leitenden Salzmolekeln in Ionen annahm. Im Vorgefühl, dieser Einwurf würde die meisten Chemiker gegen meine Ansichten einnehmen, bemühte ich mich, die Dissoziation so wenig wie möglich hervorzuheben (vgl. *Ostwalds* Äußerung in seiner Verwandtschaftslehre S. 168—169, Leipzig, 1896 ff.). Dadurch wurde die vollständige Durchführung der Dissoziationstheorie um drei Jahre aufgehalten.«



Anmerkungen des Herausgebers.*)

Die hier in der Übersetzung vorliegenden *Arrhenius*schen Abhandlungen verdienen ihres Inhaltes wegen nicht allein die größte Beachtung seitens des physikalischen Chemikers, sondern besonders auch das Interesse des Historikers. Kaum je ist eine Abhandlung so grundlegend gewesen und gleichwohl so rasch überholt worden. Die neu entdeckten Beziehungen zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der Affinität der Stoffe in Lösungen veranlassen *Arrhenius* zu der damals völlig neuen und umwälzenden, heute allgemein anerkannten Hypothese, jeder Elektrolyt zerfalle in einen aktiven und einen inaktiven Anteil. Wodurch sich aber diese beiden Zustände unterscheiden, welcher von ihnen polymerisiert, hydratisiert oder dissoziiert ist, vermag er nicht genau anzugeben. Nach den vorstehenden Mitteilungen scheint allerdings eine absichtliche Zurückhaltung vorzuliegen. Durch diese Unbestimmtheit wird die stilistische und mathematische Darstellung der Ergebnisse ein wenig schleppend und schwer verständlich, wenigstens für uns, die wir durch die Dissoziationstheorie jetzt verwöhnt sind. Hieraus erwächst für *Arrhenius* natürlich kein Vorwurf; denn damals, als seine Abhandlungen entstanden, kannte man keine Methode, den Molekularzustand eines gelösten Stoffes zu bestimmen. Sowie die Möglichkeit durch *van't Hoff* gegeben war, erkannte *Arrhenius* sofort, daß die »aktiven« Anteile der gelösten Elektrolyte keine Molekularaggregate, sondern Spaltstücke sind, nämlich die elektrisch geladenen freien Ionen. Durch Einführung dieser Erkenntnis werden mit einem Schlage alle Schwierigkeiten der früheren Darstellung beseitigt.

---

*) Herr Prof. *Arrhenius* hatte die Liebenswürdigkeit, die Korrektur der Übersetzung und der Anmerkungen einer Durchsicht zu unterziehen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen. Die von ihm selbst beigefügten Bemerkungen sind mit (A.) gezeichnet.

1) *Zu S. 4.* Die Untersuchungen von *Kohlrausch* über das Leitvermögen verdünnter Lösungen sind erst nach Publikation der *Arrhenius*schen Arbeit erschienen. Wied. Ann. 26, 161, 1885 und 50, 385, 1893).

2) *Zu S. 5.* Der von *Edlund* »Depolarisator« genannte Apparat ist ein Transformator für Gleichstrom in sinusförmigen Wechselstrom, der mit der Hand getrieben wird.

3) *Zu S. 20.* Das internationale Ohm wird heute zu 1,063 Siemenseinheiten angenommen; dadurch werden die Zahlenwerte für s und k in Siemenseinheiten ein wenig verändert. Die Kapazität der benutzten Gefäße beträgt in der *Kohlrausch*schen Bezeichnungsweise 1,028, bzw. 0,966, da Hg in reziproken Siemenseinheiten das spezifische Leitvermögen 10000 besitzt.

4) *Zu S. 21.* »Molekelzahl« (nombre moleculaire) entspricht unserem Begriffe »Normalität«.

5) *Zu Tab. A S. 27.* Die absoluten Konzentrationen sind leider nicht angegeben, und dadurch ist der Vergleich mit den Messungen anderer Autoren erschwert. Die verdünnteste Salzsäure hat ein spezifisches Leitvermögen von $k = \frac{c}{w} = \frac{0,996}{45\,500}$ $= 2,2 \cdot 10^{-5}$ bei 15°; daher scheint sie etwa $^{1}/_{10000}$ -n. gewesen zu sein. Daß die von *Arrhenius* »Verdünnungskoeffizient« genannte Größe in verdünnten Lösungen $= 2$ ist, d. h. daß das spezifische Leitvermögen der molekularen Konzentration proportional ist, hatte schon *Kohlrausch* 1879 angenommen. *Kohlrausch* hatte das spezifische Leitvermögen für beliebige molekulare Konzentrationen m eines Stoffes dargestellt gefunden durch eine quadratische Gleichung:

$$k = \lambda \cdot m + \lambda' \, m^2.$$

Für kleine m ist der zweite Summand zu vernachlässigen und $\frac{k}{m} = \lambda =$ einer Konstanten; er hatte dieses Ergebnis jedoch noch nicht für große Verdünnungen verifiziert und daher zu kleine Zahlenwerte von λ erhalten.

6) *Zu S. 45.* Dieser Satz enthält bereits den Kern der Dissoziationstheorie.

7) *Zu S. 48.* Daß der Verdünnungskoeffizient > 2 ist, bedeutet, daß die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung ein Maximum durchläuft. Dieses Verhalten ist auch von *Kohlrausch* in verdünnten Säuren und Basen festgestellt und im Anschluß an *Arrhenius* durch die Anwesenheit von

Ammoniumsalzen im Wasser erklärt werden (*Wied.* Ann. 26, 100, 1885. Vgl. auch: *Whetham*, Proc. Roy. Soc. 76, Serie A, 577. 1906.)

8) *Zu S. 53.* Betrachtet man nicht den Widerstand beliebiger Lösungen, sondern den Widerstand von Lösungen mit gleichem Dissoziationsgrad, d. h. den reziproken Wert der Wanderungsgeschwindigkeiten, so sind diese Sätze wenigstens qualitativ durch die späteren Erfahrungen bestätigt worden. Bemerkenswert ist besonders Satz 9, nach dem in Lösungsmitteln mit kleinen Molekulargewichten große Ionenbeweglichkeiten zu erwarten sind. Als Beispiel hierfür mögen die Resultate von *Franklin* und *Kraus* in flüssigem NH_3 dienen. (Am Chem. Journ. **20**, 820, **21**, 1, **23**, 277). Das Gesetz ist zwar nicht immer richtig, denn wie schon *Ostwald* hervorgehoben hat, sind die Ionenbeweglichkeiten in Aceton größer als in Wasser (polymerisiert, so daß $(H_2O)\,m > (CH_3)_2CO$?). Es scheint aber nach der Tabelle von *Walden* (Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 227) stets für homologe Reihen von Lösungsmitteln zu gelten.

9) *Zu S. 60.* Es ist auch heute noch unentschieden, ob das undissoziierte Ammoniak als NH_3 oder NH_4OH in der Lösung enthalten ist. Bekanntlich fehlt es an einer exakten Methode, nachzuweisen, ob und in welchem Betrage eine Molekel in einer Lösung hydratisiert ist.

10) *Zu S. 61.* Wie aus der Bemerkung S. 147 hervorgeht, hielt *Arrhenius* eine Dissoziation in aktive Molekeln (Ionen) schon damals für wahrscheinlich.

Teil II.

11) *Zu S. 62.* Zur Widerlegung des *Hittorf*schen Einwurfes hätte *Arrhenius* den Satz 16, S. 65 anführen können, da die an der Oberfläche elektrolytischer Leiter sich ansammelnde Elektrizitätsmenge außerordentlich groß werden könnte.

12) *Zu S. 65.* A_1, B_1 und A_{11}, B_{11} sind gleiche Molekeln derselben Elektrolyte.

13) *Zu S. 67.* Die Annahme komplexer Ionen $A + p\,(AB)$ entspricht durchaus unseren heutigen Anschauungen, d. h. der Addition eines Neutralteiles AB an ein Einzelion A (vgl. *Abegg* und *Bodländer*, Zeitschr. für anorgan. Chem. 23, 453).

14) *Zu S. 67.* Dieser Schluß ist nicht zwingend, obwohl die Untersuchungen besonders von *Walden* gezeigt haben, daß alle organischen Flüssigkeiten ein, wenn auch geringes, eigenes Leitvermögen besitzen. Es ist nicht notwendig, daß eine Re-

aktion zwischen einem Elektrolyten und einem sogenannten Nichtelektrolyten, wie z. B. die Esterbildung, über eine primäre Ionenspaltung des Alkohols hinweg verläuft.

15) *Zu S. 68.* *Helmholtz* hatte bereits 1881 in seiner *Faraday*-Lecture das *Faraday*sche Gesetz dadurch erklärt, daß er der Elektrizität gerade so wie den chemischen Elementen eine atomistische Struktur zuschrieb; doch war diese Annahme *Arrhenius* wahrscheinlich unbekannt, da er sie wohl sonst zur Unterstützung seiner eigenen Anschauungen benutzt haben würde. Auch *Maxwell* hat schon 1873 in der ersten Auflage seines bekannten Buches die Ladung eines Ions ein »Molekül-Elektrizität« genannt, dieser Bezeichnung jedoch nur einen provisorischen Charakter zugesprochen. (Zitiert nach *Oliver Lodge*, Elektronen, deutsch von *Siebert*, Leipzig 1907.)

16) *Zu S. 72.* Satz 21 ist nicht richtig, da ja die molekulare Leitfähigkeit des »aktiven Teiles« einer Säure sich additiv aus den Beweglichkeiten von Kation und Anion zusammensetzt. Er besitzt aber ungenäherte Gültigkeit, da die Beweglichkeit des stets gemeinsamen H-Ions die kleinen Verschiedenheiten der Anionengeschwindigkeiten überwiegt.

17) *Zu S. 78.* Diese Definition der Affinität steht im Einklang mit den Methoden, nach denen *Berthollet*, *Guldberg* und *Waage*, *Jul. Thomsen*, *Ostwald* und andere die Affinitäten verschiedener Stoffe miteinander verglichen haben. Die Möglichkeit, eine chemische Affinität in absolutem Maße zu messen, und zwar als maximale Arbeit, die eine Reaktion leisten kann, ist von *van't Hoff* in den Études de dynamique chimique 1884 entwickelt worden.

18) *Zu S. 79.* Eine analoge kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes für gelöste Stoffe ist schon von *Guldberg* und *Waage* gegeben worden.

19) *Zu S. 79.* Dieser wichtige Satz, der wohl an dieser Stelle zum ersten Male ausgesprochen ist, ist auch heute leider noch nicht allgemein anerkannt, wie z. B. die häufig geführten Streitigkeiten über die Zusammensetzung der Mineralwässer und Brunnen beweisen. Es scheint auch heute noch vielen Chemikern und besonders Medizinern schwierig zu sein, einzusehen, daß eine Lösung von Kaliumsulfat und Natriumnitrat identisch ist mit einer äquivalenten Lösung von Natriumsulfat und Kaliumnitrat.

20) *Zu S. 85.* Dieser Abschnitt enthält zum ersten Male die Erklärung der Hydrolyse aus dem Massenwirkungsgesetz;

doch bedürfen die auf S. 82 gegebenen Zahlen einer Korrektur; die Hydrolysengrade sind lange nicht so groß, wie sie *Arrhenius* angibt. Der Fehler wird wohl z. T. durch die Gleichsetzung von Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeit verursacht, während nach der Ionentheorie der Aktivitätskoeffizient gleich dem Dissoziationsgrad, d. h. gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeit λ zur Leitfähigkeit desselben Stoffes bei unendlicher Verdünnung zu setzen ist. Vgl. z. B. den Abschnitt: Hydrolyse der Borsäuresalze in *Abeggs*: Handbuch der anorganischen Chemie, III, S. 28.

21) *Zu S. 88.* Nach neueren Untersuchungen ist das Blut ziemlich genau neutral.

22) *Zu S. 89.* Diese Schwierigkeit, die die allgemeine Anerkennung der Dissoziationstheorie lange Zeit aufgehalten hat, kann nur durch die besonders von *Nernst* durchgeführte Anschauung beseitigt werden, daß die Ionen als stabile, gesättigte Verbindungen der Atome mit der Elektrizität aufzufassen *sind*, und daß die Elektrizität in ihnen die Rolle eines chemischen Elementes spielt.

23) *Zu S. 99. Berthollet* hatte zur Ableitung dieses Gesetzes besondere Kräfte, sogenannte Kohäsionskräfte, annehmen müssen, da seiner Ansicht nach die Affinität eines Stoffes seiner absoluten Menge proportional war. *Arrhenius* erkannte aber, wohl im Anschluß an *Guldberg* und *Waage*, daß nicht die Menge, sondern die Konzentration eines Stoffes maßgebend für den Betrag seiner Verbindungsfähigkeit ist. Sein Beweis enthält die später so fruchtbar gewordene Theorie des Löslichkeitsproduktes.

24) *Zu S. 106.* Auch diese Hypothese ist vollständig bestätigt worden, da die Dissoziation des Wassers mit steigender Temperatur außerordentlich stark zunimmt.

25) *Zu S. 114.* Durch die Einführung der Dissoziationstheorie lassen sich diese Verhältnisse bedeutend einfacher darstellen: die Löslichkeit eines Elektrolyten wird unter allen Umständen erhöht durch den Zusatz eines zweiten, mit welchem der erste kein gemeinsames Ion bildet, da sich durch doppelten Umsatz mehr oder weniger größere Mengen der ungespaltenen Molekeln der »entgegengesetzten« Stoffe bilden; dagegen wird seine Löslichkeit nach dem Massenwirkungsgesetz durch den Zusatz eines gleichionigen Salzes erniedrigt; wird sie auch im letzteren Falle erhöht, so ist eine Komplexbildung in der Lösung eingetreten.

Beispiel für 1: $Ca(COO)_2 + HCl$ (*Ostwald*).
» » 2: $AgCH_3CO_2 + NaCH_3CO_2$ (*Nernst*, Z. physik. Ch. 4. 372.)
» » 3: $PbJ_2 + KJ$.

26) *Zu S. 115.* Die Annahme von Ionen in den festen Körpern selbst ist nicht nötig. Man braucht nur anzunehmen, daß alle Stoffe, auch die unlöslichsten, eine gewisse Löslichkeit besitzen, und kann dann die doppelte Umsetzung sich in der Lösung abspielen lassen.

27) *Zu S. 117.* Der Satz, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiven Masse der katalytisch wirkenden Säure proportional ist, veranlaßte *Ostwald* zu seinen Untersuchungen über den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit im Journ. f. prakt. Chem. 30, 93. 1884. (Vgl. *Ostwald*, Chem.-Ztg. 31, 603. 1907.) (A.)

28) *Zu S. 118.* Gerade diese Überlegungen haben in den letzten Jahren, besonders durch die Arbeiten der *Nernst*schen Schule (Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 52, 57) erhöhtes Interesse und vollständige Bestätigung gefunden.

29) *Zu S. 120.* Hier ist zum ersten Male ausgesprochen, daß die hauptsächlichsten Reaktionen der analytischen Chemie Ionenreaktionen sind. Als Beispiel wird das Fehlen der Fe-Reaktion bei $K_4Fe(CN)_6$ angeführt, da Fe in diesem Salze nicht als Fe-Ion vorkommt. Auf dieser Grundlage hat *Ostwald* die Reaktionslehre in seinem Lehrbuche erfolgreich entwickelt. (A.)

30) *Zu S. 126.* Satz 52 ist zwar meistens, aber nicht immer richtig. Wie *Arrhenius* selbst später gefunden hat, erfolgt die Ionenspaltung mancher Elektrolyte, z. B. einiger Na-Salze organischer Säuren, unter Entwicklung von Wärme (Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 339, 1892). Die Vermehrung des Leitvermögens mit steigender Temperatur ist bei diesen Salzen lediglich durch die Vergrößerung der Ionenbeweglichkeiten zu erklären.

31) *Zu S. 134.* Die Berechnung der Avidität nach der Dissoziationstheorie ist in Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 14, 1890 ausgeführt worden. Die Vermutung, daß die schwachen Säuren durch die anwesenden Salze erheblich geschwächt werden, ist durch diese neuere Untersuchung bestätigt worden. (A.)

Breslau, im Juli 1907.

O. Sackur.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Nr. 75. **Axel Gadolin**, Abhandl. über die Herleitung aller kristallograph. Systeme mit ihren Unterabteilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgeg. von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) *M* 1.50.

» 86. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektricität. III. bis V. Reihe. Elektrolyse. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausg. von A. J. von Oettingen. (104 S.) *M* 1.60.

» 87. —— —— VI. bis VIII. Reihe. Elektrolyse. (1834.) Herausg. von A. v. Oettingen. Mit 48 Figuren im Text. (180 S.) *M* 2.60.

» 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel**, Kristallometrie oder Kristallonomie und Kristallographie, auf eigentümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Kristallographen. (1830.) I. Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgeg. von E. Hess. (192 S.) *M* 3.—.

» 89. —— —— (1830.) II. Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausg. von E. Hess. (165 S.) *M* 2.80.

» 92. **H. Kolbe**, Über den natürlichen Zusammenhang der organ. mit den unorganisch. Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Klassifikation der organ. chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) *M* —.70.

» 94. **E. Mitscherlich**, Über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung u. der Kristallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgeg. von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) *M* 1.—.

» 98. —— Über das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) *M* —.70.

» 100. **G. Kirchhoff**, Emission u. Absorption: 1. Fraunhofersche Linien. (1859.) — 2. Zusammenhang zwischen Emiss. u. Absorption. (1859.) — 3. Verhältnis zwischen Emiss.- u. Absorptionsvermögen der Körper für Wärme u. Licht. (1860—1862.) Herausg. v. Max Planck. Mit dem Bildniss von G. Kirchhoff u. 5 Textfiguren. (41 S.) *M* 1.—.

» 104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage**, Untersuch. über die chemischen Affinitäten. Abhandl. aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Übersetzt und herausg. von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) *M* 3.—.

» 114. **Alessandro Volta**, Briefe über tierische Elektrizität. (1792.) Herausg. von A. J. von Oettingen. (162 S.) *M* 2.50.

» 118. —— Untersuch. über den Galvanismus. (1796—1800.) Herausgeg. von A. J. von Oettingen. (99 S.) *M* 1.60.

» 124. **H. Helmholtz**, Abhandlungen zur Thermodynamik. Herausgegeben von Dr. Max Planck. (84 S.) *M* 1.40.

» 125. **John Mayow**, Untersuch. üb. d. Salpeter u. d. salpetrigen Luftgeist, d. Brennen u. das Atmen. Hrsg. v. F. G. Donnan. (56 S.). *M* 1.—.

» 132. **Thomas Andrews**, Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. Herausg. von A. v. Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Textfiguren. (82 S.) *M* 1.40.

» 134. **Michael Faraday**, Experim.-Unters. Hrsg. v. A. J. v. Oettingen. XVI. u. XVII. Reihe. Gegen Contacttheorie. Mit 18 Textfig. (103 S.) *M* 1.60.

» 136. —— —— XVIII. u. XIX. Reihe. Drehg. d. Polaris.-Ebene. Mit 11 Textfig. (58 S.) *M* 1.20.

» 137. **August Horstmann**, Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Herausg. v. I. H. van't Hoff. Mit 4 Textfiguren. (72 S.) *M* 1.20.



